

**Darstellung und Struktur
von η^3 -Allyl(menthylR¹R²P)NiX-Komplexen**

DISSERTATION

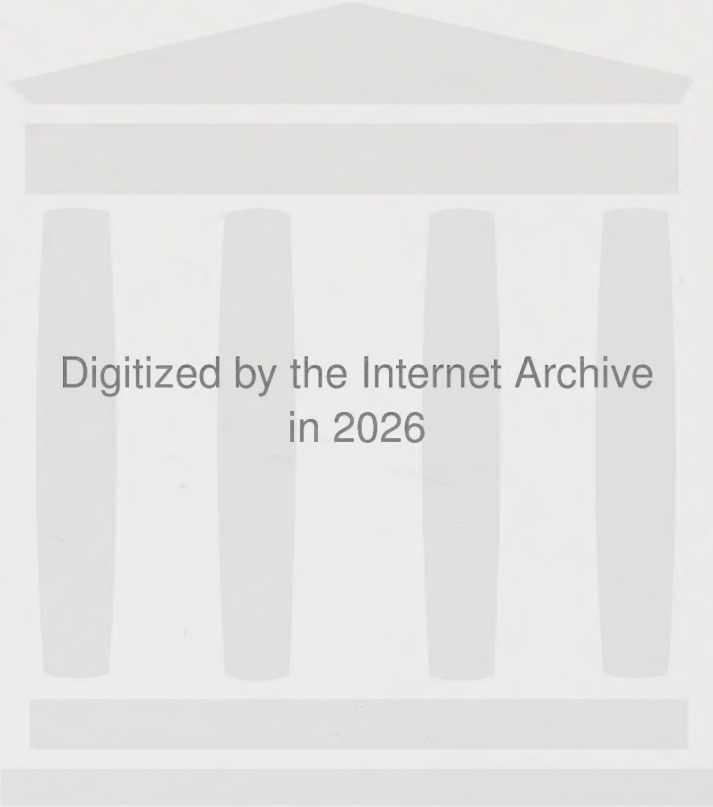
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

HEINZ BRANDES

aus Peine

1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546404_0002

**Darstellung und Struktur
von η^3 -Allyl(menthylR¹R²P)NiX-Komplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum



vorgelegt von Diplom-Chemiker

HEINZ BRANDES

aus Peine

1979



Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1979

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter Leitung von Herrn Professor Dr. Günther Wilke
am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in
Mülheim a. d. Ruhr

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr.
Günther Wilke, danke ich für die Einführung in das
Arbeitsgebiet und die mir stets gewährte freund-
liche Unterstützung

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissen-
schaften danke ich für die Gewährung eines Promo-
tionsstipendiums

Herrn Dr. P. W. Jolly und Dr. R. Mynott danke ich für die Betreuung der Arbeit und viele wertvolle Anregungen.

Bei den Arbeitsleitern der chemisch-physikalischen Abteilungen Herrn Dr. D. Henneberg, Herrn Professor Dr. E. G. Hoffmann, Herrn Dr. G. Schomburg, Herrn Dr. K. Seevogel und dessen Mitarbeitern bedanke ich mich herzlich für wertvolle und freundliche Hilfe. Mein besonderer Dank gilt Frau B. Gabor für die Aufnahme zahlloser ^{31}P -NMR-Spektren. Herrn Dr. R. Goddard und Herrn Dr. C. Krüger danke ich herzlich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Dr. J. Neuffer danke ich herzlich für zahlreiche Anregungen und Diskussionen sowie zur Verfügungstellung von Phosphanen für Vorversuche.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A	Allgemeiner Teil	
1	Einleitung	1
1.1	Katalytische, asymmetrische Synthese	7
1.2	Homogene, asymmetrische Synthese	8
1.3	Asymmetrische Hydrosilylierung	11
1.4	Asymmetrische Hydroformylierung	13
1.5	Asymmetrische C-C-Verknüfungsreaktionen	13
2	Zur Trennung optisch aktiver Phosphane und Problemstellung	16
2.1	Trennung optisch aktiver Phosphane mittels organischer Methoden	17
2.2	Trennung optisch aktiver Phosphane mittels Übergangsmetallkomplexe	19
3	Trennung diastereomerer Phosphane	21
3.1	Darstellung	21
3.2	Allgemeines zur Trennung tertiärer Phosphane	23
3.3	Zu erwartendes NMR-spektroskopisches Verhalten	
3.3.1	Addukte mit einem achiralen Liganden	24
3.3.2	Addukte mit einem chiralen Liganden	25
3.3.3	Addukte mit einem diastereomeren Liganden	26
3.4	η^3 -Allyl(methylphenyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid	27
3.5	Trennung diastereomerer Phosphane	29
3.5.1	η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid-Addukte	29
3.5.2	Trennung mit Bis- [η^3 -1,1'-dimethylallylnickelchlorid]	34
3.5.2.1	Bis- [η^3 -1,1'-dimethylallylnickelchlorid] <u>20</u>	34

	Seite
3.5.2.2 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid-Addukte	36
3.5.3 Weitere η^3 -Allyl(menthyl- R^1R^2 -phosphan)nickelchlorid-Addukte	39
3.5.4 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(iso-propylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid	42
3.5.5 Vergleich der Komplexierungsshifts	42
4 Freisetzung der Phosphane	45
5 Die Konfiguration der Phosphane	47
5.1 Die absolute Konfiguration der Menthyl- R^1R^2 -Phosphane	47
5.2 Die Konfigurationsstabilität der Menthylalkylchlorphosphane	50
6 Das Auftreten von weiteren Isomeren bei den η^3 -Allylphosphannickelchlorid-Addukten	52
6.1 ^{31}P -NMR-Tieftemperaturverhalten der Addukte	52
7 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Menthylmethyl-tert.-butylphosphan-Addukte <u>18</u> , <u>19</u> , <u>21</u> und <u>22</u>	58
7.1 Die absolute Konfiguration des Menthylmethyl-tert.-butylphosphans	58
7.2 η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid-Phosphan-Addukte mit dem (R)- und (S)-Menthylmethyl-tert-butylphosphan <u>21</u> und <u>22</u>	60
7.3 η^3 -Allylnickelchlorid-Phosphan-Addukte mit dem (R)- und (S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan <u>18</u> und <u>19</u>	65
7.4 Nachweis von Rotameren durch ^{13}C -NMR-Tieftemperaturmessungen beim Addukt <u>19</u>	68

	Seite
8 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(dimethylphenylphosphan)- nickelchlorid	76
9 Erfolgreiche Versuche	77
10 Zusammenfassung	78

	Seite
B	Experimenteller Teil
1	Allgemeines und Darstellung der Ausgangsverbindungen 81
2	Physikalische Messungen 82
3	Darstellung der Phosphane 83
4	Anmerkung zu den Chromatographieversuchen 83
5	Darstellung von Bis-[η^3 -1,1'-Dimethylallyl-nickelchlorid] 84
6	Darstellung der η^3 -Allylnickelchloridphosphan-Addukte 85
6.1	η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)-nickelchlorid (100 : 0) <u>18</u> 85
6.2	η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)-nickelchlorid (0 : 100) <u>19</u> 87
6.3	η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid (99 : 1) <u>21</u> 88
6.4	η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid (0 : 100) <u>22</u> 90
6.5	η^3 -Allyl(ethylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (97 : 3) 91
6.6	η^3 -Allyl(ethylmenthyl-tert.-butylphosphan)-nickelchlorid (97 : 3) 92
6.8	η^3 -Allyl(cyclohexylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (100 : 0) 94
6.9	η^3 -Allyl(cyclohexylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (10 : 90) 95
6.10	η^3 -1,1'-Dimethylallyl(iso-propylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (100 : 0) 96

	Seite
7	Freisetzung der Phosphane 97
8	η^3 -Allyl(methylphenyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid 103
9	η^3 -1,1'-Dimethylallyl(dimenthylphenylphosphan)-nickelchlorid 105
10	Darstellung von Ethylmenthylmethylphosphan 106
10.1	Menthylmethylchlorphosphan 106
10.2	Ethylmenthylmethylphosphan 106
	Literaturverzeichnis 108

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

CDT	1,5,9-Cyclododecatrien
COD	1,5-Cyclooctadien
Et	Ethyl
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
OA	optische Ausbeute
OR	optische Reinheit
ÖV	Ölpumpenvakuum
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
tert.	tertiär
X	Halogen

A Allgemeiner Teil
=====

1 Einleitung

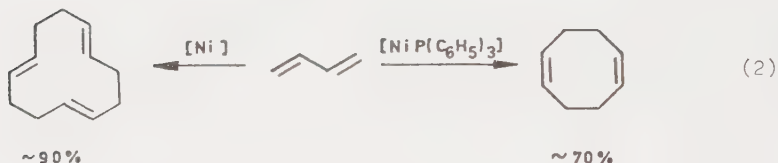
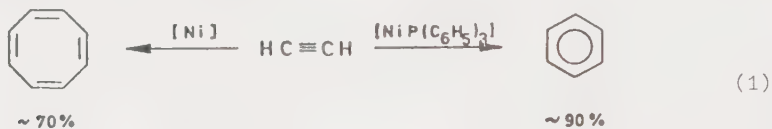
Die industrielle Anwendung löslicher Übergangsmetall-Verbindungen als Katalysatoren für organische Synthesen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Homogenkatalysatoren werden jetzt in ca. 20 großtechnischen Prozessen¹⁾ angewandt. Obwohl die Möglichkeit diese Reaktionen zu steuern immer noch sehr unvollkommen ist, hat es sich früh herausgestellt, daß die Anwesenheit von Donorliganden - insbesondere phosphorhaltige - einen dramatischen Effekt auf die Produktverteilung haben kann.

Donorliganden können eine katalytische Reaktion auf zwei verschiedene Weisen beeinflussen: a) Die Besetzung einer Koordinationsstelle am Metall kann zur Herabsetzung des Oligomerisationsgrades des organischen Substrates führen, b) die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden können die Struktur und Reaktivität der zu durchlaufenden Intermediären und damit den katalytischen Zyklus beeinflussen, d. h. die Struktur des Produktes kontrollieren.

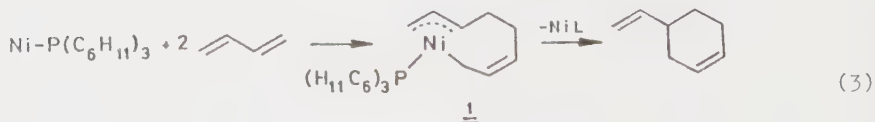
Typische Beispiele für den ersten Effekt sind die nickel-katalysierten Cyclooligomerisationen von Acetylen nach Reppe²⁾ und von Butadien nach Wilke³⁾:

Die Besetzung einer Koordinationsstelle am Metallatom durch ein

Triphenylphosphan unterdrückt im ersten Fall die Cyclotetramerisierung und im zweiten die Cyclotrimerisierung; stattdessen findet Cyclo-trimerisierung von Acetylen zu Benzol bzw. Cyclodimerisierung von Butadien statt (Gl. 1 und 2).



Der Einfluß der Ligandeigenschaften auf die Struktur des Produktes einer homogenkatalysierten Reaktion wurde erstmals im Falle der oben erwähnten nickel-katalysierten Cyclodimerisation von Butadien³⁾ klar herausgestellt: Trialkylphosphane steuern in Richtung der Bildung von Vinylcyclohexen (Gl. 3), während Cyclooctadien das Hauptprodukt in Gegenwart von Triarylphosphanen und -phosphiten ist (Gl. 4). Dieses Phänomen beruht auf der unterschiedlichen Struktur der jeweils zu durchlaufenden Zwischenprodukte 1 und 2⁴⁾:



Die Mechanismen von Reaktionen, in denen metall-komplexierte Phosphane die Reaktivität und Struktur der verschiedenen im jeweiligen katalytischen Zyklus zu durchlaufenden Intermediären beeinflussen, sind nach wie vor Objekte intensiver Diskussionen. Im allgemeinen wird zwischen zwei Einflüssen unterschieden, und zwar einem elektronischen Einfluß und einem sterischen. Beim letzten ist zwischen einem primären sterischen Einfluß, der von der Raumerfüllung des Liganden abhängt und einem sekundären sterischen Einfluß^{*)}, der die Basizität des Liganden beeinflusst, zu unterscheiden.

Der erfolgreichste Ansatz diese Effekte zu parametrisieren, ist von C. A. Tolman gemacht worden⁵⁾. Der elektronische Beitrag (ν) wird durch die A_1 , CO-Streckschwingung des entsprechenden $PR_3Ni(CO)_3$ -Komplexes beschrieben. Ein Substituenten-Beitrag (X_i) für eine Gruppe R ist durch die Gleichung

$$X_i(R) = 1/3 (\nu_{CO}(PR_3) - 2056.1) \text{ cm}^{-1}$$

definiert. Bei 2056 cm^{-1} liegt die im Komplex des Phosphans mit der größten Basizität ($P(\text{tert.}-C_4H_9)_3$) beobachtete A_1 ,CO-Streckschwingung. Die Relevanz dieses Ansatzes wird durch die beobachtete line-

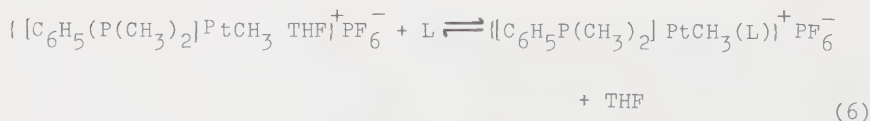
*) Eine Vergrößerung der Substituenten am Phosphor führt zu einer Aufweitung der Winkel zwischen den Substituenten: dadurch wird der p-Charakter des Elektronenpaares am Phosphor und damit die Basizität erhöht.

are Beziehung zwischen X_1 und dem Kabachnik- σ -Parameter^{*)} für Substituenten am Phosphor unterstrichen. Ein alternativer Ansatz benutzt die ^{13}C -NMR-chemische Verschiebung der $\text{R}_3\text{P}(\text{CO})_3$ -Komplexe und führt auch zu einer linearen Beziehung mit dem σ -Parameter⁷⁾.

Der sterische Einfluß (θ) wird von Tolman mit einem Kegelöffnungswinkel korreliert, der durch Ausmessen von Kalottenmodellen bestimmt wird⁵⁾. Spätere Veröffentlichungen haben die Grenzen dieser Methode gezeigt^{8,9)}, und Werte von kristallographisch gemessenen Winkeln zeigen, daß der Kegelöffnungswinkel beim selben Phosphan von Komplex zu Komplex variieren kann. Insbesondere ergeben größere Liganden Winkel, die deutlich kleiner sind als die am Modell gemessenen. Trotzdem hat sich herausgestellt, daß die sterischen Ansprüche der Liganden ein wichtiger und früher vernachlässigter Faktor sind - besonders in Reaktionen, in denen zwei oder mehr Liganden mit dem Metallatom in Wechselwirkung stehen.

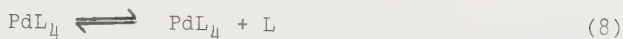
Der Kegelöffnungswinkel korreliert zum Beispiel mit folgenden physikalischen Größen:

a) der Reaktionsenthalpie der Austauschreaktionen (Gl. 5 und 6)^{10,11}

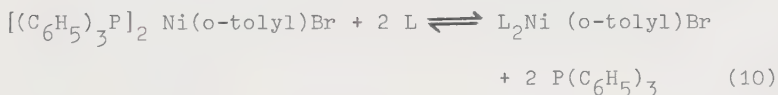


*) Der Kabachnik- σ -Parameter wird von der Säure-Ionisierungskonstanten substituierter Phosphorsäuren $\text{RR}'\text{PO}(\text{OH})$ in wässriger Lösung abgeleitet und spiegelt die Elektronendichte am Phosphor⁶⁾ wieder.

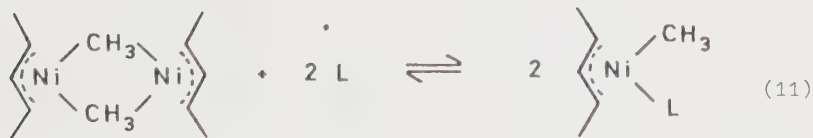
b) der Gleichgewichtskonstanten (Gl. 7 und 8)^{12,13)}



und c) mit der Produktverteilung der Reaktionen (Gl. 9 und 10)^{14,15)}



Die Lage ist jedoch weniger eindeutig in den Fällen, wo nur ein Donorligand mit dem Metallatom in Wechselwirkung steht, und wenn organische Gruppen größer als CO vorhanden sind. So zum Beispiel korreliert die Reaktionsenthalpie für Gl. (11) weder mit dem sterischen noch den elektronsichen Eigenschaften der eingesetzten Liganden¹⁶⁾.



Die Anwendung dieser Ansätze auf die homogene Katalyse ist natürlich problematisch, weil in vielen Fällen nur ein Phosphanmolekül mit dem Metallatom in Wechselwirkung steht. Hier ist zu erwarten, daß

sterische und elektronische Faktoren von Bedeutung sein werden^{*)}. Diese Annahme wird durch die in Tabelle I angeführten Beispiele bestätigt.

Tabelle 1

Der Ligandeneinfluß auf Nickel- und Kobalt-katalysierte Reaktionen

a) Cyclodimerisation von Butadien³⁾ an $R_3P\text{Ni}$ -Katalysatoren

PR_3	$\nu(\text{cm}^{-1})^{6)}$ $R_3P\text{Ni}(\text{CO})_3$	$\theta(^{\circ})^{6)}$ von PR_3	Ausbeute % COD ^{*)}
$P(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$	2056,4	170	41
$P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2068,9	145	64
$P(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	2085,3	128	81
$P(\text{OC}_6\text{H}_4-p-\text{CH}_3)_3$	2084,1	128	73
$P(\text{OC}_6\text{H}_4-o-\text{CH}_3)_3$	2084,1	141	92

*) bezogen auf umgesetztes Butadien

b) Hydroformylierung von Hexen-1¹⁷⁾ an PR_3 modifizierten Kobalt-Katalysatoren

PR_3	$\nu(\text{cm}^{-1})^{6)}$ $R_3P\text{Ni}(\text{CO})_3$	$\theta(^{\circ})^{6)}$ von PR_3	Produkt-a) linearität %
$P(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	2060,3	132	89,6
$P(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_5$	2063,3	136	84,6
$P(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2066,7	140	71,7
$P(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	2068,9	145	62,4

a) Molprozent lineare Produkte x 100/Molprozent verzweigte plus unverzweigte Produkte

*) Eine Regressionsanalyse der Ergebnisse von Gl. 11 zeigt, daß sterischer und elektronischer Einfluß in dieser Reaktion annähernd gleich bedeutsam ist.

In einzelnen Fällen kann ein elektronischer oder sterischer Effekt identifiziert werden. So ist zum Beispiel die höhere COD-Ausbeute bei Verwendung von $P(OC_6H_4-o-CH_3)_3$ gegenüber $P(OC_6H_4-p-CH_3)_3$ vermutlich sterisch bedingt. Analoges gilt für die $HNiX(PR_3)$ -katalysierte Dimerisation von Propylen¹⁸⁾. Die überzeugendsten Beispiele für den ligand-spezifischen sterischen Einfluß in der homogenen Katalyse liefert die asymmetrische Synthese. Die Induzierung optischer Aktivität mit Katalysatoren, die optisch aktive Liganden enthalten, kann nur sterischen Ursprungs sein. Reaktionen dieses Typs werden im nächsten Abschnitt kurz erläutert.

1.1 Katalytische asymmetrische Synthese

Bei normalen chemischen Synthesen, ausgehend von achiralen Stoffen, erhält man chirale Verbindungen nur in Form von Racematen. Es gibt viele Methoden zur Racematspaltung¹⁹⁻²⁶⁾, die jedoch oft aufwendig sind und einen relativ hohen Verbrauch an optisch aktiven Hilfsstoffen haben. Ziel war es deshalb asymmetrische Synthesen zu entwickeln, d. h. die unmittelbare Synthese von optisch aktiven Verbindungen unter Verwendung optisch aktiver Hilfsreagenzien. Bei der katalytisch-asymmetrischen Synthese ist naturgemäß die notwendige Menge an optisch aktiven Hilfskomponenten am geringsten. Als Vorbild dieses Konzeptes dienten die Enzyme, die in der Lage sind, optisch aktive Stoffe in beliebiger Menge und mit hoher optischer Reinheit zu synthetisieren.

Erstmals 1956 gelang Akabori²⁷⁾ die asymmetrische Hydrierung in von Oxim- und Oxazolenderivaten heterogener Phase mit optischen Ausbeuten bis zu 35 % mittels eines auf Seidenfibroin aufgezogenen Palladium-Katalysators.

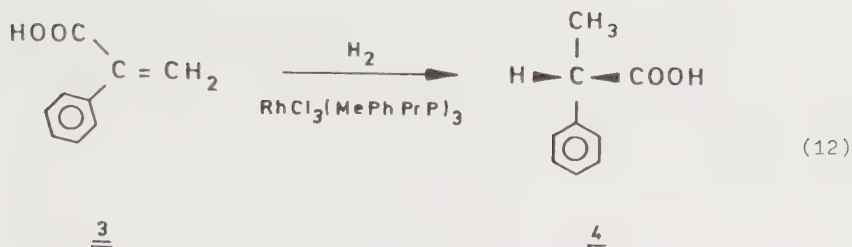
Die Entwicklung der homogenen Katalysatoren für die asymmetrische Hydrierung basiert auf der Entdeckung der vielseitigen Wilkinson-Katalysatoren²⁸⁾ vom Typ $\text{Rh}(\text{PR}_3)_3\text{X}$ (X = Halogen) und der Synthese von optisch aktiven Phosphanen mit chiralem Phosphoratom²⁹⁾ (sogenannte Hornerphosphate).

Im Jahre 1968 wurden die ersten Publikationen über asymmetrische Hydrierung mit homogenen Katalysatoren veröffentlicht, welche aus Rhodium-Komplexen bestanden, modifiziert entweder mit Hornerphosphanen oder Phosphanen mit chiralen Substituenten oder optisch aktiven Aminen. Heute ist eine Vielzahl von homogenen, asymmetrischen, katalytischen Synthesen bekannt, z. B. Hydrierung³⁰⁻⁴³⁾, Hydrosilylierung⁴⁴⁻⁴⁷⁾, Hydroformylierung⁴⁸⁻⁵⁰⁾, C-C-Verknüpfungsreaktionen^{51,52} und Olefinoligomerisation^{53-58)*}.

1.2 Homogene asymmetrische Hydrierung

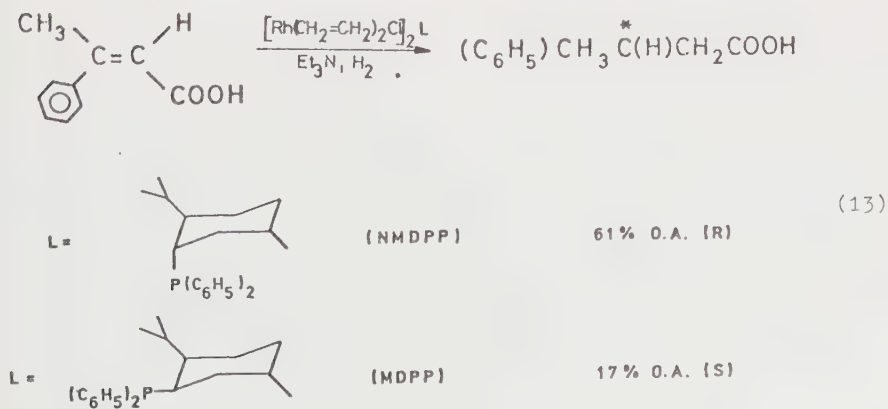
Die meisten Arbeiten über katalytische asymmetrische Synthesen befassen sich mit der homogenen asymmetrischen Hydrierung. 1968 berichteten W. S. Knowles und M. J. Sabacky³⁶⁾ und L. Horner et. al.⁴¹⁾ fast gleichzeitig über die Hydrierung mittels Horner-phosphan-modifizierter Katalysatoren. Bei der Hydrierung³⁶⁾ von Atropasäure 3 zu Hydratropasäure 4 wurde eine optische Ausbeute von 15 % erzielt (Gl. 12):

*) Die angegebene Literatur ist eine Auswahl



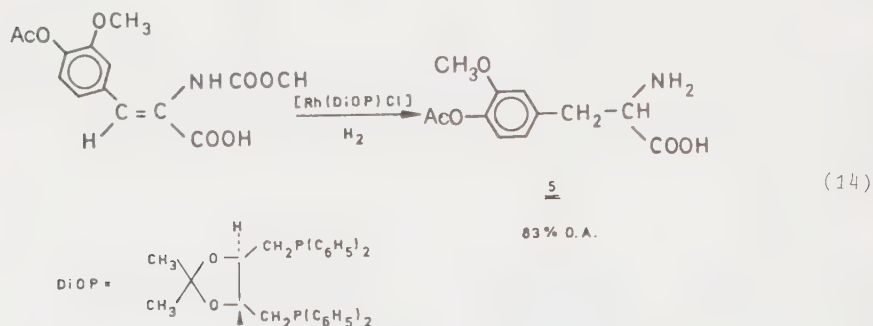
Die optische Ausbeute ließe sich in diesem Falle sicherlich durch Einsatz eines optisch reinen Phosphans erhöhen (OR des eingesetzten Phosphans: 69 %)

Morrison et. al.⁴²⁾ setzten erstmals bei einer asymmetrischen Hydrierung Phosphane mit einem optisch aktiven Substituenten ein, und zwar Neomenthyldiphenyl-(NMDPP) und Menthylidiphenylphosphan-(MDPP) (Gl. 13):



Geringe strukturelle Unterschiede am Phosphan wirken sich hier stark auf die optische Ausbeute aus, so hängt die Bildung der R- bzw. S-Enantiomeren direkt von den diastereomeren Menthyl- bzw. Neomenthyl-substituenten ab.

Als besonders effektiver Hydrierkatalysator für die Darstellung optisch aktiver Aminosäuren hat sich ein von Kagan³⁰⁾ mit 2,3-O-Iso-propyliden-2,3-hydroxy-1,4-bis-(diphenylphosphino)-butan (Diop) modifizierter Rhodium-Katalysator erwiesen. Die Synthese eines Vorläufers des zur Behandlung der Parkinson'schen Krankheit verwendeten L-Dopa⁴³⁾ 5 gelingt hiermit mit 80 % optischer Ausbeute (Gl. 14).



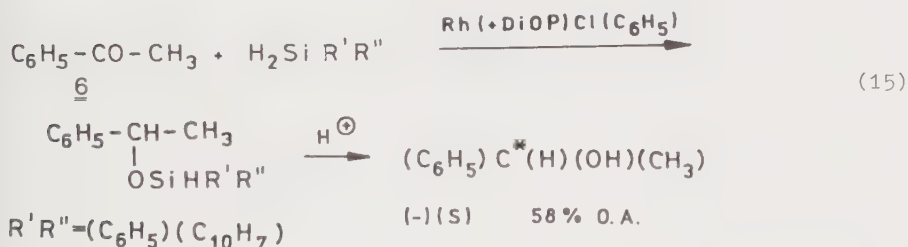
Der Erfolg bei der Synthese dieses technisch wichtigen Produktes beruht auf zwei Faktoren: 1. Das Bisphosphan verleiht dem Katalysator-Komplex eine konformative Starrheit, so daß sich die Substratmoleküle nur in einer bestimmten Lage anordnen können. 2. die Carbonsäuregruppe des Substrates ist an der stereochemischen Kontrolle beteiligt, denn mit Estern beträgt die optische Ausbeute nur wenige Prozent.

Als noch effizienter hat sich zur Darstellung von L-Aminosäurederivaten der bei Monsanto entwickelte mit O-Anisylcyclohexylmethyl-

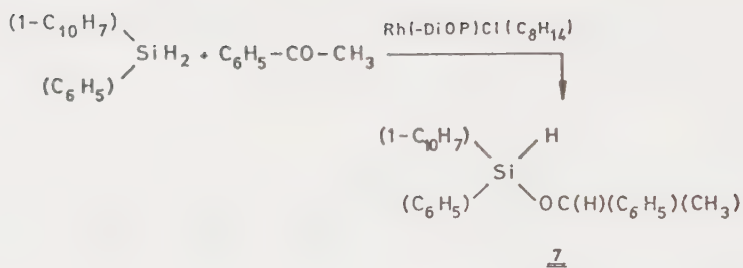
phosphan-modifizierte Rhodiumkatalysator³⁷⁻³⁹) erwiesen. Hier liegen die optischen und chemischen Ausbeuten bei über 90 %.

1.3 Asymmetrische Hydrosilylierung

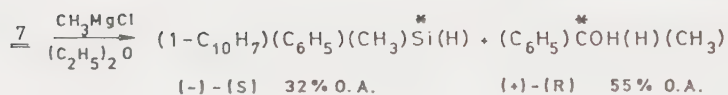
Das Ziel dieser Synthesen ist entweder die Gewinnung optisch aktiver Alkohole, Silane oder beider Komponenten. H. B. Kagan⁴⁵) setzte einen mit (+)-Diop modifizierten Rhodium-Katalysator zur Reduktion von Ketonen ein. Die höchste optische Ausbeute wurde bei der Reaktion mit Phenylmethyl-Keton 6 erzielt (Gl. 15).



Die optische Reinheit ist hier vom Silan/Keton-Verhältnis und vom Keton abhängig. Eine umfangreiche Untersuchung von R. Y. Corriu und J. J. E. Moreau⁴⁶) mit dem gleichen Katalysatorsystem aber zur Gewinnung optisch aktiver Silane, bestätigt die Abhängigkeit der optischen Ausbeute vom verwendeten Keton. Mit unsymmetrisch substituierten Ketonen wurden als Hydrolyseprodukte optisch aktives Silan und optisch aktiver Alkohol erhalten (Gl. 16).

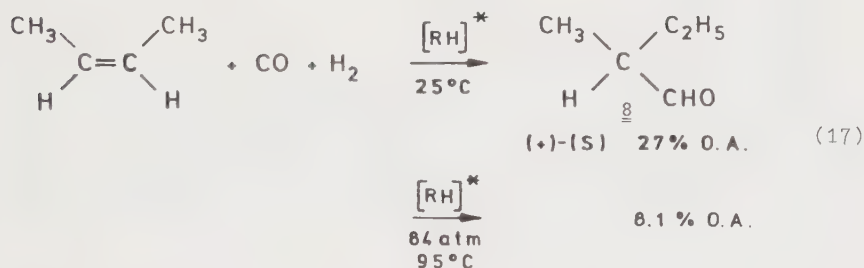


(16)



1.4 Asymmetrische Hydroformylierung

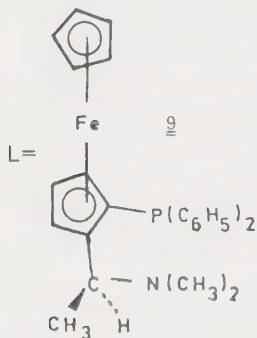
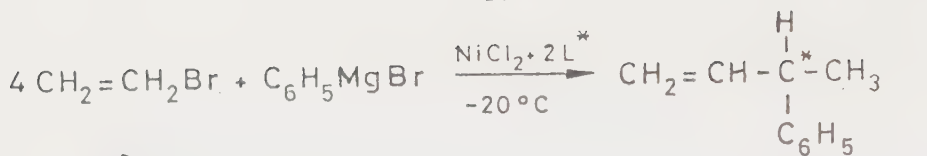
Auch die Hydroformylierung kann unter Bedingungen einer asymmetrischen Synthese ausgeführt werden. Pino⁴⁸⁾ gelang es bei Normaldruck (+)-(S)-2-Methylbutanal 8 in 27 % optischer Ausbeute herzustellen (Gl. 17) (unter normalen Hydroformylierungsbedingungen betrug die optische Ausbeute jedoch nur 8,1 %).



1.5 Asymmetrische C-C-Verknüpfungsreaktionen

Zwei Reaktionen, die in Gegenwart optisch aktiver Phosphane zu C-C-Verknüpfungen führen, sind untersucht: die Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Organohalogenverbindungen und die Olefinoligomerisation.

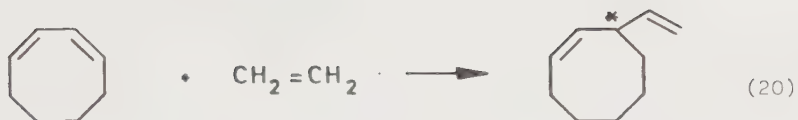
Die interessantesten Arbeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Verknüpfung mittels Grignardreagenzien hat Kumada⁵¹⁾ publiziert, weil sie Einblick in die Voraussetzungen eines effizienten Katalysators gewähren (Gl. 18):



Mit dem optisch aktiven Ferrocenderivat 9 als Ligand wurde die höchste optische Ausbeute (59 %) erzielt. Als Bedingung für hohe Effektivität ist das Vorhandensein einer Aminogruppe notwendig, die wahrscheinlich durch spezifische Koordination eines Substratmoleküls die selektive Abreaktion erleichtert.

Die höchsten optischen Ausbeuten in asymmetrischen C-C-Verknüpfungsreaktionen werden bei der Codimerisation von Olefinen in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren erzielt, die durch optisch-aktive Phosphane wie z. B. Bis-menthyl-iso-propylphosphan modifiziert sind. Der Katalysator wird durch Behandlung von (η^3 -Allyl-NiX)- PR_3 -Komplexen mit Alkylaluminiumhalogeniden hergestellt, wobei das aktive Spezies wahrscheinlich ein $\text{HNiY}(\text{PR}_3)$ -System ist. Beispiele der untersuchten asymmetrischen Synthesen mit diesem Katalysator sind in Gl. (19,20) gezeigt.





Die Bedeutung dieses Katalysators liegt in seiner extrem hohen Aktivität, die es erlaubt, die Codimerisationsreaktionen unter sehr milden Bedingungen durchzuführen, wodurch die kleinen Unterschiede in der freien Bindungsenthalpie der diastereomeren Intermediären ausgenutzt werden können. So zum Beispiel steigt die optische Ausbeute von Vinylnorbornan (Gl. 19) mit abnehmender Temperatur an und beträgt 80 % bei $-97^\circ\text{C}^{57,58}$).

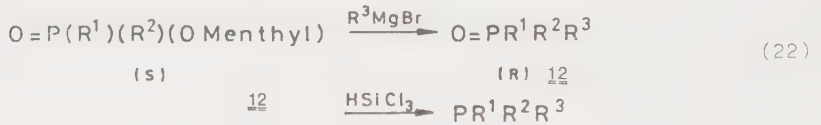
2 Zur Trennung optisch aktiver Phosphane und Problemstellung

Optische Aktivität wird in fast allen der im vorangehenden Abschnitt diskutierten asymmetrischen Synthesen mit Hilfe chiraler Phosphane induziert. Obwohl in der asymmetrischen Hydrierung gute Induktionen durch Anwendung von Phosphanen erreicht wurden, deren chirales Zentrum am Phosphor liegt (sog. Horner-Phosphane, z. B. $P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)$), hat es sich herausgestellt, daß höchste optische Ausbeuten in der asymmetrischen C-C-Verknüpfung durch Anwendung von Phosphanen zu erzielen sind, deren Substituenten chiral sind (z. B. (-)-Dimethylisopropylphosphan).

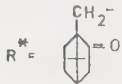
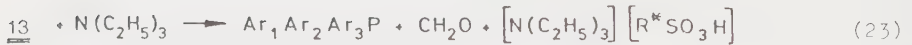
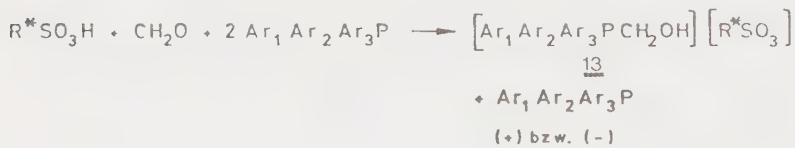
Mir wurde daher die Aufgabe gestellt, u. a. diastereomere Phosphane mit asymmetrischen Substituenten und asymmetrischem Phosphoratom wie z. B. $P(CH_3)(C_2H_5)(-)\text{-menthyl}$ ⁵⁹⁾ zu synthetisieren und Methoden zur Trennung der Diastereomeren zu entwickeln. Bevor ich meine eigene Arbeit beschreibe, sollen kurz die schon bekannten Methoden erläutert werden.

Wie schon erwähnt, sind in der organischen Chemie viele Methoden zur Trennung optisch aktiver Substanzen bekannt¹⁹⁻²⁶⁾. Dabei hat die Methode der Diastereomerentrennung²⁶⁾ die größte Bedeutung, weil sie universell anwendbar ist. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften lassen viele Wege zur Isolierung der optisch reinen Isomeren zu. So trennte H. Brunner diastereomere Metall-Komplexe durch Kristallisation⁶⁰⁻⁶²⁾, Säulenchromatographie⁶²⁾ und Hochdruck-flüssigkeitschromatographie⁶²⁾.

werden können. Anschließend wird der Menthoxystoff substituiert und das Phosphanoxid mit Trichlorsilan reduziert:

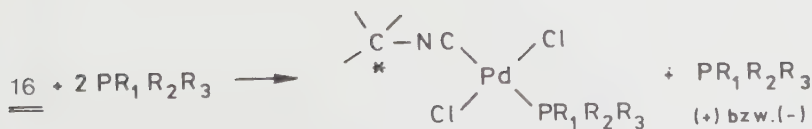
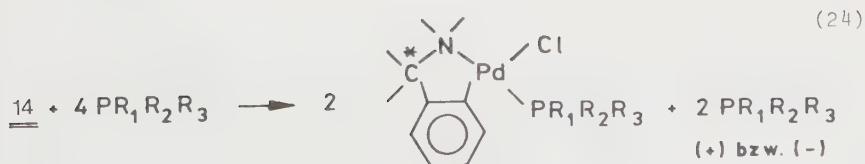
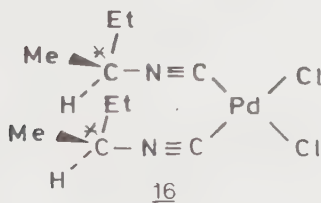
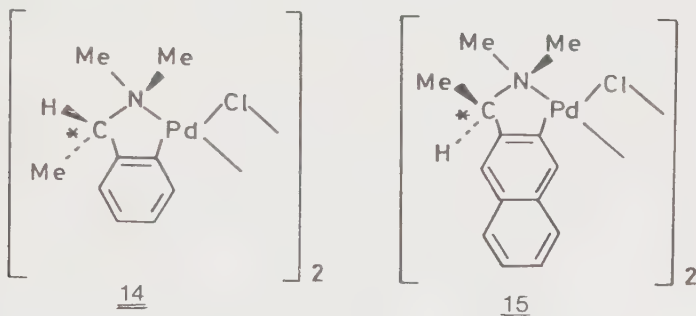


Die Spaltung von Arylphosphanen mit Paraformaldehyd und (+)-Campher-10-sulfonsäure wird von G. Wittig⁽⁶⁾ beschrieben:



2.2 Trennung optisch aktiver Phosphane mittels Übergangsmetall-Komplexe

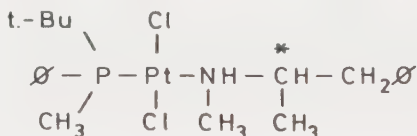
S. Otsuka et. al.⁶⁶⁾ trennten einige Phosphane über optisch aktive Palladiumkomplexe:



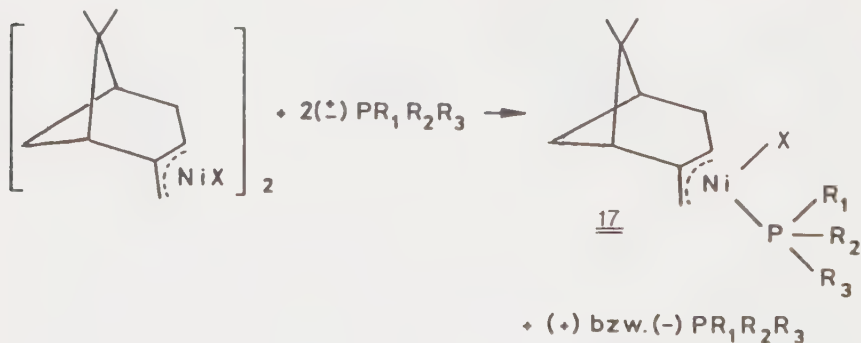
+ sec. BuNC

Die Freisetzung der komplexierten Phosphane erfolgt mit Bis-(diphenylphosphino)-ethan. Mittels 14 erhielt K. Kashiwabara⁶⁷⁾ die optisch reinen Isomeren des 2-Aminoethyl-n-butylphenylphosphans.

H. Chan⁶⁸⁾ gelang die Spaltung racemischen Phenyl-tert.-butylmethylphosphans mit Hilfe eines Platinkomplexes, aus dem das Phosphan mit Kaliumcyanid verdrängt wurde:



O. Behrens⁶⁹⁾ erhielt optisch aktive Horner-Phosphane aus den Racematen über (+)-(1R,5R)- η^3 -Pinenylnickelhalogenid-Phosphanaddukte 17 und anschließende Freisetzung durch Trimethylphosphan:

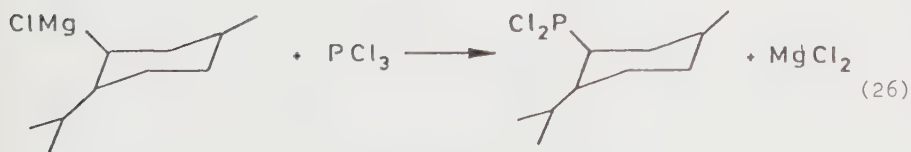


Die letzte Methode ist am universellsten, weil sie keinen Beschränkungen unterworfen ist, so ist z. B. bei Horner (Gl. 21) eine Methylgruppe erforderlich oder dürfen bei Mislow (Gl. 22) die Substituenten am Phosphor nicht zu groß sein. Diese Methode wurde daher für die Trennung von Phosphanen wie z. B. (R,S)-Cyclohexylmenthylmethylphosphan gewählt.

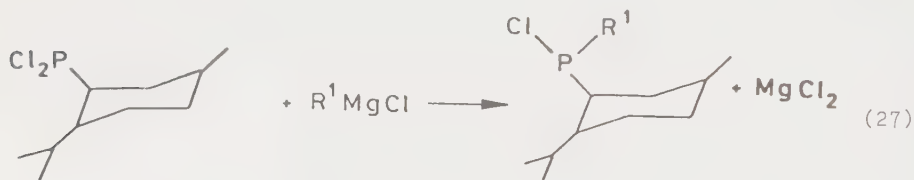
3 Trennung diastereomerer Phosphate

3.1 Darstellung

Die Darstellung der diastereomeren Phosphate erfolgt im wesentlichen nach der von J. Neuffer entwickelten Synthese⁵⁹⁾. Diese Methode beruht darauf, daß in einem ersten Schritt ein Cl_2PR^* mit einem optisch aktiven R^* synthetisiert wird. Bei Einführung eines zweiten Substituenten R^1 wird das Phosphoratom chiral $\text{Cl P}^* \text{R}^* \text{R}^1$ und unter dem Einfluß von R^* entstehen zwei Diastereomere, aber vielfach in sehr unterschiedlichen Mengen. Wird schließlich das dritte Chloratom gegen ein R^2 ausgetauscht, so entstehen die gewünschten diastereomeren Phosphate $\text{R}^* \text{P}^* \text{R}^1 \text{R}^2$, wie z. B. ein Menthyl-tert.-butylmethylphosphan (93 : 7). Im speziellen Fall verläuft die Synthese z. B. folgendermaßen: Menthol wird mit ZnCl_2/HCl in Menthylchlorid und mit Magnesium in Menthylmagnesiumchlorid umgewandelt. Die Grignardverbindung liefert mit PCl_3 das Menthyl-dichlorphosphan.



Als Nebenprodukt entstehen stets mit 5 - 10 % Neomenthyldichlorphosphan, sowie wechselnde Mengen an undestillierbarem Rückstand. Die Einführung des 2. Alkylrestes erfolgt ebenfalls durch Umsetzung mit einer entsprechenden Grignardverbindung (Gl. 27)



Das Neomenthyldichlorphosphan reagiert dabei deutlich langsamer, so daß entsprechende Nebenprodukte zu höchstens 5 Prozent anfallen.

Das dritte Chloratom wird am besten durch Reaktion mit einem Lithiumalkyl bzw. -aryl substituiert, besonders wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten eingeführt werden sollen. Die dreifach substituierten Phosphane fallen bei dieser Synthese unter der induzierenden Wirkung des Menthylrestes bevorzugt in Form eines Diastereomeren an. In die Untersuchung wurden folgende Phosphane des Typs MenthylmethylPR mit R = Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, akt.-Amyl, Cyclohexyl und Phenyl einbezogen, die je nach Synthesebedingungen in unterschiedlichen Diastereomerenverhältnissen anfallen. Das Diastereomerenverhältnis läßt sich am einfachsten durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie ermitteln.

Tertiäre Phosphane sind im allgemeinen nur bis 120 °C konfigurationsstabil⁷⁰⁾. Die hier besprochenen Verbindungen sind vielfach thermodynamisch instabil, so daß eine thermische Epimerisierung ganz bevorzugt das andere Diastereomere liefern kann. Das umgekehrte Diastereomerenverhältnis ist in manchen Fällen dadurch erreichbar, daß man die Substitution des PCl_3 in anderer Reihenfolge vornimmt.

3.2 Allgemeines zur Trennung tertiärer Phosphane

Die bei der Synthese z. T. schon hoch angereichert anfallenden diastereomeren Phosphane sollten nach den obigen Ausführungen leicht in die optisch reinen Diastereomeren zu trennen sein. Dies wurde zunächst durch Kristallisation der in Substanz bei RT flüssigen Phosphane versucht, was jedoch u. a. an der zu großen Löslichkeit scheiterte. Die destillative Trennung verbot sich wegen der bei erhöhter Temperatur eintretenden Epimerisierung. Deshalb mußte auch eine gaschromatographische Trennung ausgeschlossen werden, zumal selbst bei Einsatz von Glaskapillarsäulen keine zwei Diastereomeren zu beobachten waren (Vergleich mit ^{31}P -NMR-Spektren).

Ich versuchte deshalb über eine Adduktbildung zu schwerer löslichen Verbindungen zu gelangen und auf diesen Wege die Phosphanliganden in optisch reiner Form zu erhalten. Zunächst wurde das von O. Behrens⁶⁹⁾ erfolgreich zur Trennung von Horner-Phosphanen eingesetzte Bis- η^3 -Pinenylnickelbromid verwandt. Im Falle des diastereomeren Menthyl-methyl-tert.-butylphosphans gelang jedoch die Kristallisation nicht und die erhaltenen Öle zeigten das gleiche Diastereomerenverhältnis wie das verwendete Phosphan. Deshalb wurde auf das Bis- η^3 -allylnickelchlorid übergegangen, zumal diese Verbindung einfacher und billiger herzustellen ist. Darüber hinaus wird sie im hiesigen Institut als Komponente des für die asymmetrische Synthese verwendeten Katalysators eingesetzt (s. o.), so daß spektroskopische Untersuchungen an solchen Addukten eventuell Hinweise auf bestimmte Aspekte der Katalyse geben können. Einen Hinweis auf einen möglichen Erfolg der Methode gab es in der Dissertation von H. Schenkluhn⁷¹⁾, dem die Trennung eines diastereomeren η^3 -Pentenylnickeladduktes gelang:

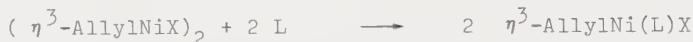


3.3 Zu erwartendes NMR-spektroskopisches Verhalten

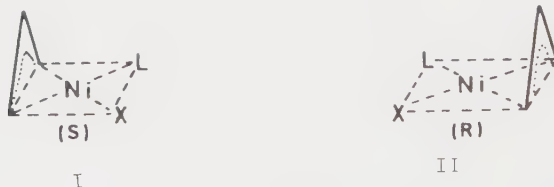
Im Zusammenhang mit der Bildung von Addukten aus η^3 -Allylnickelchlorid und Phosphanen sind mehrere typische NMR-spektroskopische Fälle zu diskutieren.

3.3.1 Fall 1: Addukte mit einem achiralen Liganden

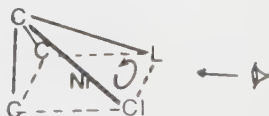
Die Bis- η^3 -allylnickelhalogenide liegen dimer vor. Bei der Addukt-bildung werden die Halogenbrücken gespalten:



Die sich bildenden quadratisch planaren Komplexe sind chiral. Das Chiralitätszentrum befindet sich am Nickel:



Die Konfiguration am Nickel ergibt sich laut Lit.⁷¹⁾ nach dem durch die Projektion angedeuteten Verfahren.

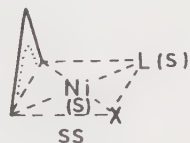
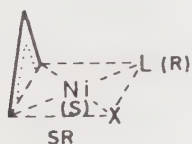


Mit X = Halogen und L = Phosphan erhält man unter Anwendung der Sequenzregeln die S-Konfiguration (Cl vor P vor C).

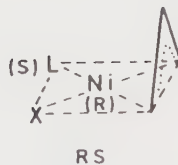
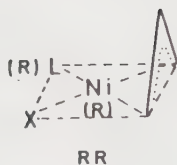
Eine NMR-spektroskopische Unterscheidung von Enantiomeren ist nicht möglich (außer bei Verwendung von Shiftreagenzien oder chiraler Lösungsmittel). Im ^{31}P -NMR würde man also ein Signal erhalten.

3.3.2 Fall 2: Addukte mit einem chiralen Phosphanliganden

Ist der Ligand L chiral (L(S) bzw. L(R)), so erhält man aus I die entsprechenden Diastereomeren:



und aus II

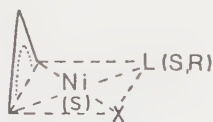
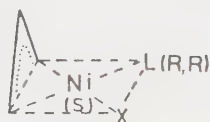


Vergleicht man die obigen Abbildungen, so erkennt man, daß RR und SS bzw. SR und RS Enantiomere und daß SS (RR) und SR (RS) Diastereomere sind. D. h.,

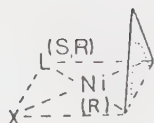
bei Einsatz von racemischem L und völliger Trennung der Diastereomeren (z. B. durch Kristallisation), würde man zwei Fraktionen SS + RR und RS + SR erhalten, die in bezug auf L wiederum racemisch sind. Analog lassen sich NMR-spektroskopisch ebenfalls nur 2 Spezies unterscheiden, da RR und SS bzw. SR und RS (Bild und Spiegelbild) zusammenfallen, im ^{31}P -NMR-Spektrum würde man z. B. 2 Signale erwarten.

3.3.3 Fall 3: Addukte mit einem diastereomeren Liganden

Wenn der Ligand diastereomer ist, erhält man aus I folgende Isomere (die Substituenten an L werden hier mit der Konfiguration am C_3 -Atom des Menthylsubstituenten*) bezeichnet, d. h. R):



und aus II:



Alle vier Isomeren sind diastereomer; aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften also, z. B. NMR-spektroskopisch, potentiell zu unterscheiden. Bei meiner Aufgabe, diastereomere Phosphane

*) Die vollständige Konfiguration des eingesetzten Menthylrestes ist 1R, 3R, 4S (s. S. 29).

mittels Bis- η^3 -allylnickelchlorid zu trennen, war also der Fall 3 zu erwarten. Zur Ermittlung der Anteile der vier möglichen Diastereomeren in den einzelnen Fraktionen bot sich die ^{31}P -NMR-Spektroskopie als ideale spektroskopische Methode an und zeigt folgende Vorteile gegenüber anderen Methoden:

- a) einfaches Spektrum, nur 1 Signal pro Komponente, d. h. maximal 4 Signale im Falle 3 (Vorteil gegenüber ^1H - und ^{13}C -NMR)
- b) relativ große Dispersion der chemischen Verschiebungen, bei kleinen Änderungen in der Umgebung des Phosphoratoms (in den meisten Fällen sind die Signale der verschiedenen Diastereomeren aufgelöst)
- c) ^{31}P hat ein natürliches Vorkommen von 100 % und eine Empfindlichkeit von 7 % im Vergleich zu ^1H . Routinemessungen sind deshalb einfach.

3.4 η^3 -Allyl(methylphenyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid

Die bekannten η^3 -Allylnickelchlorid-Trialkyl(aryl)phosphan-Addukte^{72,73)} zeigen das erwartete spektroskopische Verhalten im ^{31}P -NMR (1 Signal). Im Gegensatz dazu sollten Addukte mit Horner-Phosphanen (Fall 2) 2 Signale zeigen.

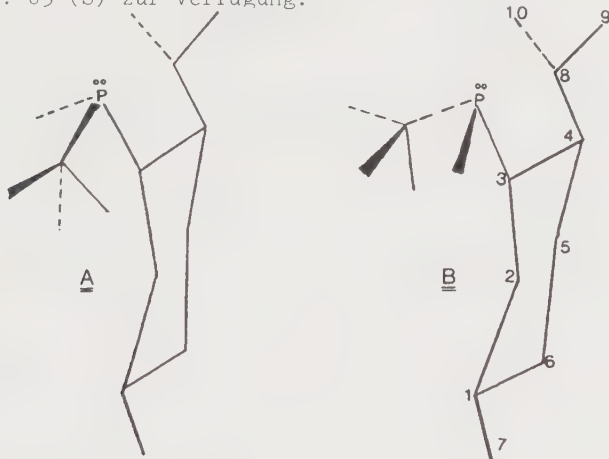
Das von mir synthetisierte η^3 -Allyl(methylphenyl-tert.-butylphosphan)-nickelchlorid weist nur 1 Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum auf, das jedoch bei -80°C gegenüber dem bei Gerätetemperatur (ca. 35°C) gemessenen Spektrum verbreitert ist. Das Auftreten von nur einem Signal läßt verschiedene Interpretationen zu:

Die Signale sind zufälligerweise isochron oder die Allylgruppe ist durch Phosphanaustausch (Dissoziation) dynamisiert, wofür auch der Austausch der syn- und anti-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum spricht. Unwahrscheinlich ist dagegen, daß nur ein Enantiomerenpaar gebildet wird (s. Fall 2), da die Ausbeute über 50 % (80 % Rohprodukt) beträgt.

3.5 Trennung diastereomerer Phosphate

3.5.1 η^3 -Allylnickelchlorid-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan-Addukte

Zur Trennung standen Menthylmethyl-tert.-butylphosphangemische mit unterschiedlichen Diastereomerenverhältnissen A = 93(R)^{*} : 7(S) sowie B = 17 (R) : 83 (S) zur Verfügung.



^{*}) Die Einführung der Nomenklatur nach Cahn, Ingold und Prelog⁷⁴⁾ erfolgt hier zur besseren Unterscheidung der beiden diastereomeren Phosphate. Das freie Elektronenpaar am P-Atom hat nach Definition die niedrigste Priorität. Um Mißverständnisse zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit durchgehend nur die Konfigurationen bezogen auf die freien Phosphate verwandt, obwohl durch die Komplexbildung an die Stelle des freien Elektronenpaares ein Substituent (z. B. η^3 -C₃H₅NiCl) tritt, dem die höchste Priorität zukommen würde. Der Buchstabe gibt dann die Konfiguration am Phosphor wieder. Der Menthylrest hat die Konfiguration 1R, 3R, 4S⁷⁵⁾. Die im folgenden angegebenen Phosphankonfigurationen resultieren aus der Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 18 (s. S. 47).

In einem Vorversuch mit dem diastereomeren Menthylmethyl-tert.-butyl-Phosphangemisch A wurde ohne weitere Trennung das ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 1). Es zeigt die 4 erwarteten Signale (s. Fall 3).

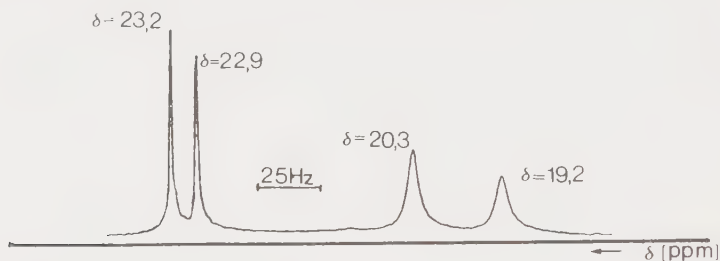


Abb. 1: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum (0°C , Toluol- d_8) des Adduktgemisches von η^3 -Allylnickelchlorid·A ohne Trennung.

Stellt man das Addukt in Ether her, und kristallisiert man das Produkt um, so gelingt die Trennung der Diastereomeren, und es lassen sich zwei Diastereomere (18) isolieren, deren ^{31}P -NMR-Spektrum Abb. 2 wiedergibt.

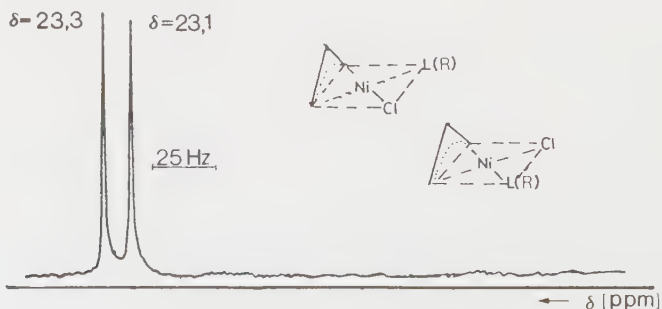
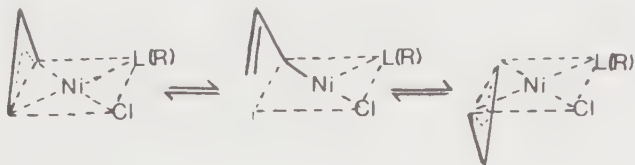


Abb. 2: 24-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum (0°C , Toluol- d_8) von η^3 -Allylnickelchlorid·A nach Trennung durch Kristallisation (18)

Laut Fall 3 waren ohne Trennung 4 Signale (Abb. 1) zu erwarten, es treten jedoch nur noch 2 Signale im Verhältnis 1 : 1 (bestimmt durch Integration) auf, d. h. zwei Diastereomere sind abgetrennt worden. Sollten die Signale in Abb. 2 aus der unterschiedlichen Anordnung der Allylgruppe am Nickel resultieren (d. h. der R- und S-Konfiguration am Nickel), so wäre das Addukt hinsichtlich des Phosphors optisch rein und somit die Trennung der diastereomeren Phosphane erfolgt. Der Beweis hierfür konnte auf folgendem Wege erbracht werden: η^3 -Allylnickelkomplexe zeigen im allgemeinen ^1H -NMR-Spektren, anhand deren die meso-, syn- und anti-Protonen der Allylgruppen unterschieden werden können. Unter dem Einfluß von Aminen, z. B. Pyridin, kommt es zur Dynamisierung der Allylgruppen, und zwar höchst wahrscheinlich über η^1 -Allylzwischenformen, so daß die Signale der syn- und anti-Protonen zusammenfallen. Analoges sollte für die Diastereomeren 18 gelten:



Bezüglich der Konfiguration am Nickel tritt Racemisierung ein, was zur Folge hat, daß im ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch ein Signal auftreten darf. Dieses entspricht den tatsächlich beobachteten Verhältnissen.

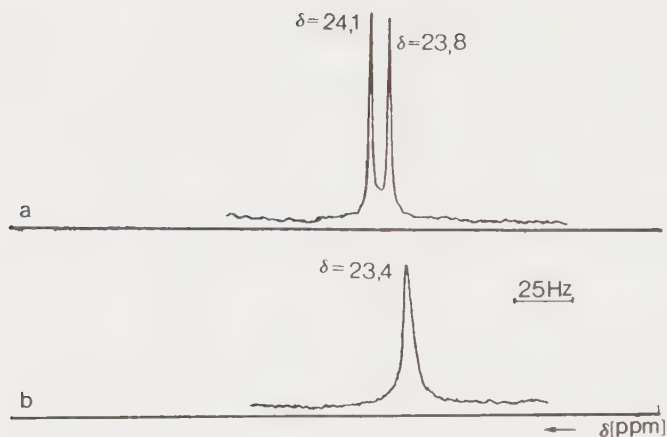


Abb. 3: 24-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)-nickelchlorid 18 (100 : 0) (40 °C, Benzol)
 a) ohne Pyridin
 b) a) mit Pyridin

Abb. 3 zeigt die ^{31}P -NMR-Spektren des Adduktes (18) einmal ohne und einmal mit Zusatz von Pyridin. Aus letzterem ist zu erkennen, daß die beiden Signale von den Diastereomeren stammen, die sich hinsichtlich der Konfiguration am Nickel unterscheiden, aber gleiche Konfiguration am Phosphor haben. Ein Vergleich der Spektren von Abb. 1, 2 und 3 beweist, daß im Addukt in Abb. 2 das (R)-Phosphan komplexiert ist, und zwar in optisch praktisch reiner Form.

Aus der Abb. 2 ist ferner zu entnehmen, daß sich die beiden in bezug auf die Anordnung am Nickel unterschiedlichen Isomeren in ungleichen Mengenverhältnissen bilden. Das Verhältnis ist von der Mess- und Reaktionstemperatur unabhängig.

Bei der Darstellung des Adduktes mit dem Phosphan im Diastereomerenverhältnis von 17 : 83 (B) in Ether gelang lediglich eine Anreicherung auf 5 : 95, erst die Darstellung in Pentan und ein Umkristallisieren aus Ether führte zur vollständigen Trennung wie beim Addukt (18). Das isolierte Produkt (19) liefert zwei Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 4).

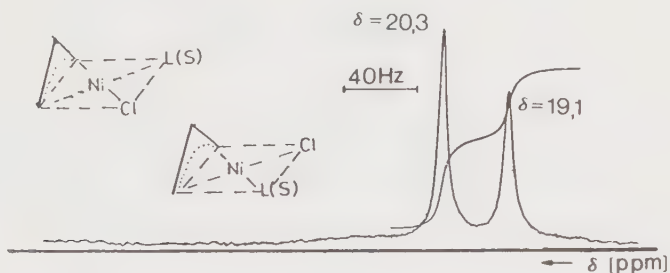


Abb. 4: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphannickelchlorid 19 (Typ O : 100, S-Phosphan) (0°C , Toluol- d_8) nach Umkristallisation aus Pentan.

Die Intensitäten der Signale stehen im Verhältnis wie 55 : 45. In Lösung ist der Komplex 19 sehr temperaturempfindlich und zersetzt sich bei Raumtemperatur schnell, während das Addukt (18) des (R)-Phosphans selbst bei 40°C noch 1 bis 2 Stunden stabil ist.

Die Bildung der sich durch die Konfiguration am Nickelatom unterscheidenden Diastereomeren in ungleichen Mengen erfolgt wahrscheinlich über ein Gleichgewicht in dem ein Diastereomeres energetisch begünstigt ist und deshalb bevorzugt gebildet wird. Unwahrscheinlich

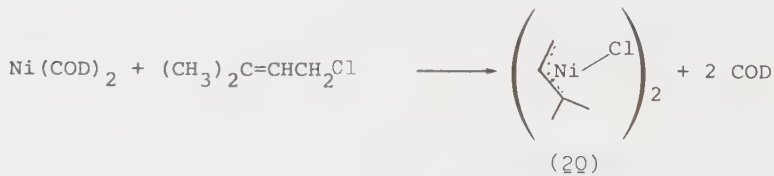
ist hingegen, daß das Mengenverhältnis der Diastereomeren durch das Vorliegen je einer cis- und trans-Form des dimeren η^3 -Allylnickelchlorids alleine bedingt ist, weil sich dann das Verhältnis bei allen Addukten wiederfinden müßte (s. u.).

3.5.2 Trennung mit Bis- $[\eta^3\text{-}1,1'\text{-dimethylallylnickelchlorid}]$

3.5.2.1 Bis- $[\eta^3\text{-}1,1'\text{-dimethylallylnickelchlorid}]$ (2Q)

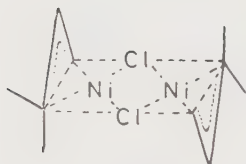
Als Reagenz für die präparative Trennung des diastereomeren Phosphangemisches B (17 : 83) wählte ich $\eta^3\text{-}1,1'\text{-Dimethylallylnickelchlorid}$ (2Q) aus, in der Hoffnung, daß die entsprechenden Phosphanaddukte leichter kristallisieren und stabiler sind.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von Bis- $[\eta^3\text{-}1,1'\text{-dimethylallyl}]$ nickel⁷⁶⁾ zeigt nur ein Isomeres, deshalb war zu hoffen, daß auch das dimere $\eta^3\text{-}1,1'\text{-Dimethylallylnickelchlorid}$ ⁷⁶⁾ als einheitliches Produkt auftritt. Ich synthetisierte die Verbindung aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und einem Gemisch von 3-Chloro-3-methylbuten-1 und 1-Chloro-3-methylbuten-2⁷⁶⁻⁷⁹⁾.

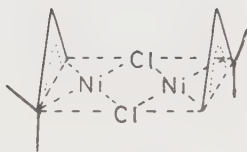


Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt nur 5 Signale, je eines für die 5 unterschiedlichen Kohlenstoffatome. Eine Entscheidung darüber, welches der

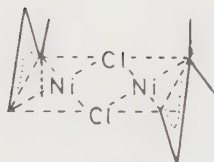
vier spektroskopisch unterscheidbaren Isomeren 20a-d vorliegt.



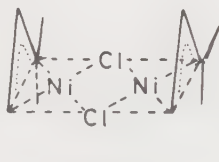
20a



20b



20c



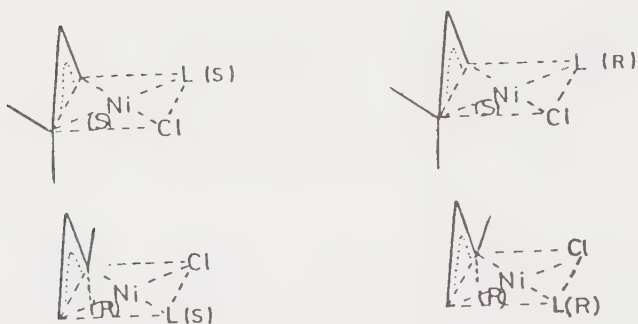
20d

Berücksichtigt man die Tatsache, daß in allen bisher untersuchten Komplexen dieser Art⁴⁾ dasjenige Isomer überwiegt, bei dem die Allylgruppen "trans" zueinander stehen, so scheint 20a am wahrscheinlichsten zu sein.

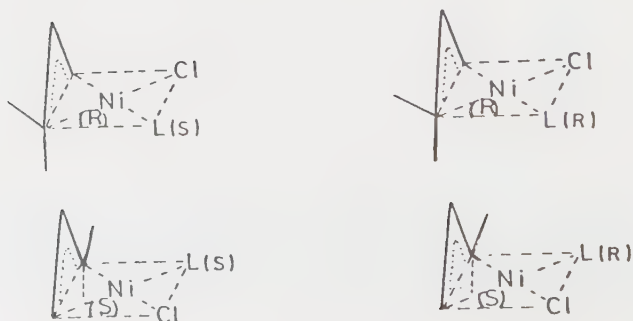
3.5.2.2 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)-nickelchlorid

Bei der Synthese der η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid-Phosphan-Addukte können mehr Isomere entstehen als bei der Darstellung der η^3 -Allylnickelchlorid-Addukte. Setzt man das Bis- η^3 -1,1'-dimethylallylnickelchlorid mit chiralen Donatoren L(R) und L(S) um, so ergeben sich folgende Möglichkeiten:

L trans zur C(Me)₂-Gruppe:



L cis zur C(Me)₂-Gruppe:



Durch einen Vorversuch mit dem Diastereomerengemisch A (93 : 7) von Menthylmethyl-tert.-butylphosphan konnte gezeigt werden, daß in bezug auf das Nickel nur zwei der möglichen Isomeren anfallen (Abb. 5a). Aus den ^{13}C -Spektren (s. u.) geht hervor, daß in wesentlichen Mengen nur Produkte mit L in trans-Stellung zu $\text{C}(\text{Me})_2$ entstehen ($J_{\text{PC}(\text{Me})_2} \approx 20 \text{ Hz}^{69,83}$), für die entsprechende cis-Verbindung wäre eine Kopplung von ca. 5 Hz zu erwarten 69,83).

Analog den η^3 -Allylnickelchloridkomplexen ergeben sich auch hier die beiden Konfigurationen am Nickel aus der Anordnung der Allylgruppe unter bzw. über der Koordinationsebene. Die Integrale der beiden Signalpaare (Abb. 5a) stehen zueinander im Verhältnis der eingesetzten diastereomeren Phosphane, während sich die Intensitäten der Linien eines Signalpaares wie 1 : 1 verhalten.

Die Darstellung der nur ein diastereomeres Phosphan enthaltenden Addukte erfolgt durch Zutropfen des in Ether gelösten Phosphans zu einer etherischen Bis- (η^3 -1,1'-dimethylallylnickelchlorid)-Lösung bei -10°C und anschließender Kristallisation (21).

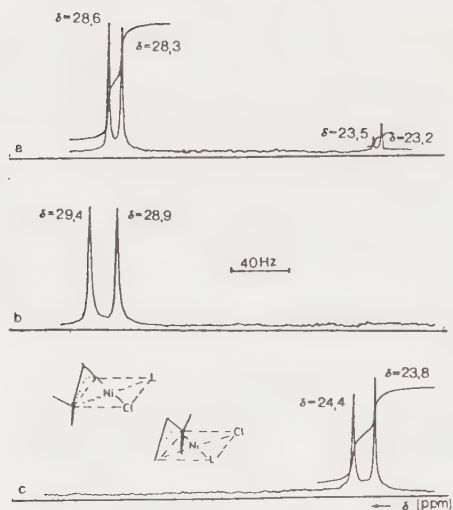


Abb. 5: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid-methyl-tert.-butylphosphannickelchlorid in Toluol- d_8 und bei Gerätetemperatur

- a) Addukt mit dem 93 : 7-Phosphangemisch A (93 : 7) (ungetreut)
- b) Addukt mit dem (R)-Phosphan (21) nach der Trennung
- c) Addukt mit dem (S)-Phosphan (22) nach der Trennung

Die Verbindungen sind wie erwartet stabiler als die entsprechenden η^3 -Allyl-nickelchlorid-phosphan-Addukte. So ist der Komplex mit dem (S)-Phosphan kurze Zeit bei Raumtemperatur stabil, während die entsprechende η^3 -Allylnickelchloridverbindung nur unter 0°C unzer setzt haltbar ist. Für die Isolierung der η^3 -1,1'-Dimethylallyl-nickelchloridphosphan-Addukte wirkt sich jedoch nachteilig aus, daß ihre Löslichkeit wesentlich höher ist als die der η^3 -Allylnickelchlorid-Addukte.

3.5.3 Weitere η^3 -Allyl(menthyl- R^1R^2 -phosphan)nickelchlorid-Addukte

Die Trennung mittels η^3 -Allylnickelhalogeniden ist nicht auf Diastereomergemische des Menthylmethyl-tert.-butylphosphans beschränkt. Die in diesem Abschnitt besprochenen Addukte zeigen im Gegensatz zu den Menthylmethyl-tert.-butylphosphan-Addukten unerwartetes spektroskopisches Verhalten (vgl. Fall 3).

Bei der Darstellung des η^3 -Allyl(cyclohexylmenthylmethylphosphan)-nickelchlorid (23) wurde ein Phosphangemisch mit dem Diastereomerenverhältnis von 90 : 10 eingesetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des durch Kristallisation getrennten Produktes zeigt bei Gerätetemperatur nur ein scharfes Signal ($\delta = 14.6$ ppm). Durch die Messung (Abb. 6b) eines Adduktes mit einem diastereomeren Phosphangemisches (26 : 74) mit einem Nickel-Phosphan-Verhältnis von 1 : 1 ohne Trennung wurde sichergestellt, daß das Addukt hinsichtlich des komplexierten Phosphans praktisch optisch rein ist. Die Signale der sich nur hinsichtlich der Anordnung am Nickel unterscheidenden Addukte fallen bei $\delta = 14.6$ ppm zusammen.

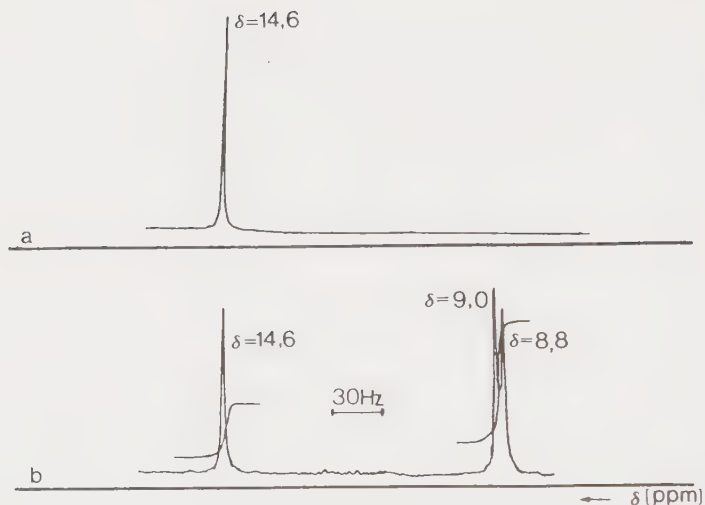


Abb. 6: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von B η^3 -Allyl(cyclohexylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (23) in Toluol- d_8

a) Addukt mit diastereomerem Phosphan (90 : 10) (23) nach der Trennung

b) Addukt mit diastereomerem Phosphan (26 : 74) ohne Trennung (Ni : P = 1 : 1).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum des η^3 -Allyl(ethylmenthylmethylphosphan)-nickelchlorid-Adduktes (Abb. 7a) (24) (Diastereomerenverhältnis 82 : 17) zeigt ebenfalls nur ein Signal, das allerdings sehr breit ist und sich weder bei tiefen Temperaturen noch nach Umkristallisation des Adduktes aufspaltet.

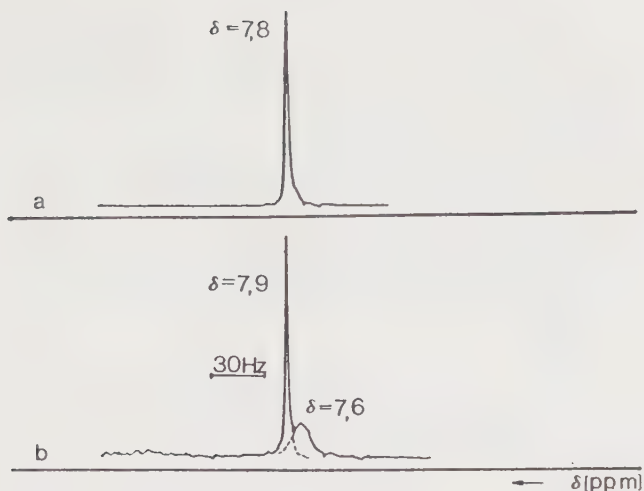


Abb. 7: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von η^3 -Allyl(ethylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (24) (Gerätetemperatur, Toluol- d_8)
 a) Addukt mit diastereomerem Phosphan (83 : 17) nach der Trennung
 b) Addukt mit diastereomerem Phosphan (65 : 35) ohne Trennung

Eine Aussage über die optische Reinheit des komplexierten Phosphans ist hier NMR-spektroskopisch nicht möglich, da alle Signale zusammengefallen sein könnten. Durch die Messung eines Adduktes einer 65 : 35-Diastereomerenmischung (Abb. 7b) wurde jedoch ein Hinweis auf eine Anreicherung erhalten, denn hier war ein zweites breites Signal zu beobachten. Es sei hier vorweggenommen, daß das freigesetzte Phosphan eine optische Reinheit von 97 % hat. Die Linienverbreiterung ist durch Phosphanaustausch bedingt, der auch durch Messung bei tiefen Temperaturen nicht unterdrückt werden konnte.

Ähnliche Verhältnisse habe ich auch beim η^3 -Allyl(ethylmenthyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid beobachtet. Durch fraktionierte Fällung des Adduktes aus Pentan-Ether-Gemischen konnte ein Diastereomeres des Phosphans im Addukt von 84 % auf 97 % angereichert werden. Da lediglich Öle erhalten wurden, gelang es jedoch nicht, den Komplex rein darzustellen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls nur 1 Signal.

(Zu den Versuchen, die entsprechenden Addukte mit dem Phosphan mit der umgekehrten Konfiguration darzustellen, siehe Teil B).

3.5.4 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(iso-propylmenthylmethylphosphan)-nickelchlorid

Im Falle des Iso-propylmenthylmethylphosphans (83 : 17) gelang im Gegensatz zu den obigen Phosphanen eine Trennung nur mit Hilfe von η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid. Das nach Kristallisation isolierte Addukt lieferte nur zwei ^{31}P -NMR-Signale im Intensitätsverhältnis 45 : 55.

3.5.5 Vergleich der Komplexierungsshifts

Die wichtigsten ^{31}P -NMR-Parameter aller untersuchten Derivate sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: ^{31}P -chemische Verschiebung (δ) der Phosphane vom Typ $\text{P}(\text{Menthyl } \text{R}^1\text{R}^2)$ und der Komplexe vom Typ $\eta^3\text{-Allylnickel-chlorid } \text{P}(\text{MenthylR}^1\text{R}^2)$ sowie Komplexierungsshifts $\Delta\delta$

Nickel-Komponente	$\text{P}(\text{Menthyl-R}^1\text{R}^2)$	Phosphan	Addukt	$\delta_{\text{P}} - \delta_{\text{P} \rightarrow \text{Ni}^-}$
		δ (ppm)	δ (ppm)	
	R^1R^2	Benzol 40 °C	Toluol- d_8 40 °C	$\Delta\delta$ (ppm)
$\eta^3\text{-Allylnickel-chlorid}$	Methyl-t.-butyl (R) ^{a)}		23,1 ^{b)}	
		-18,1	23,4 ^{b)}	41,2/41,5
	Methyl-t.-butyl (S)		19,2 ^{b)}	
		-15,3	20,3 ^{b)}	
$\eta^3\text{-1,1'-Dimethyl-allylnickel-chlorid}$	Methyl-t.-butyl (R)		28,9 ^{c)}	
		-18,1	29,4 ^{c)}	47,0/47,5
	Methyl-t.butyl (S)		23,8 ^{c)}	
		-15,3	24,4 ^{c)}	39,1/39,7
$\eta^3\text{-Pinenylnickel-bromid}$	Methyl-t.-butyl (R)	-18,1	29,9	48
	Methyl-t.-butyl (S)	-15,3	24,1	39,4
$\eta^3\text{-Allylnickel-chlorid}$	Ethylmethyl (A) ^{d)}	-37,6	7,8	45,4
	Ethylmethyl (B)	-37,9	7,6	45,5
$\eta^3\text{-Allylnickel-chlorid}$	Ethyl-t.-butyl (A)	-1,2	39,1	40,3
			37,1	
	Ethyl-t.-butyl (B)	+1,6	37,4	35,8/35,5
$\eta^3\text{-Allylnickel-chlorid}$	Cyclohexylmethyl (A)	-32,3	8,8	41,1/41,3
	Cyclohexylmethyl (B)		9,0	
		-32,1	14,6	46,7
$\eta^3\text{-Allylnickel-chlorid}$	Methylphenyl (A)	-34,7	6,8	41,5
	Methylphenyl (B)	-31,9	3,1	35,0

a) Bestimmung der absoluten Konfiguration s. S. 48 ff

b) 0 °C

c) 30 °C

d) A: kinetisch kontrolliertes Produktverhältnis

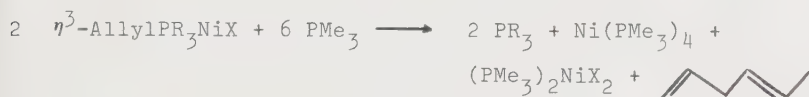
B: thermodynamisch kontrolliertes Produktverhältnis

Tabelle 2: Fortsetzung

Nickel-Komponente (Menthyl-R ¹ R ²)P		Phosphan Addukt δ (ppm)	$\delta_{P^-} \delta_{P \rightarrow Ni^-}$
R ¹ R ²		Benzol Toluol-d ₈ 40 °C 40 °C	$\Delta\delta$ (ppm)
η^3 -Allylnickel- chlorid	Methyl-iso-propyl (A)	18,3	
		-26,1	44,4/44,7
	Methyl-iso-propyl (B)	13,7	
		-25,4	39,1/39,9
η^3 -1,1'-Dimethyl- allylnickel- chlorid	Methyl-iso-propyl (A)	23,7	
		-26,1	49,8/50,5
	Methyl-iso-propyl (B)	18,3	
		-25,4	43,7/43,8
η^3 -Allylnickel- bromid	Methyl-iso-propyl (A)-26,1	17,5	43,6
	Methyl-iso-propyl (B)-25,4	13,8	39,2
η^3 -Allylnickel- chlorid	akt.-Amylmethyl (A)	4,6	
		-48,5	53,1/54,1
	akt.-Amylmethyl (B)	-0,6	
		-48,2	47,6/48,2
η^3 -Allylnickel- bromid	akt.-Amylmethyl (A)	-48,5	54,1
	akt.-Amylmethyl (B)	-48,2	47,8
		-0,9	47,3
η^3 -2-Methyl- allylnickel- chlorid	akt.-Amylmethyl (A)	7,5	
		-48,5	56,0/56,4
	akt.-Amylmethyl (B)	0,1	
		-48,2	48,3/50,0

4 Freisetzung der Phosphane

Zunächst wurde versucht, die Phosphane aus den Addukten mittels verdünnter Schwefelsäure oder 2,4-Pentadion freizusetzen. Die Komplexe erwiesen sich jedoch gegenüber diesen Reagenzien als stabil. Die Verdrängung gelang mit einem 5- bis 6-fachen Überschuß Trimethylphosphan:



Der ausfallende farbige Niederschlag wurde abfiltriert und das freigesetzte Phosphan an Al_2O_3 chromatographiert, um das Tetrakis-trimethylphosphannickel abzutrennen.

Tab. 3: Optische Reinheit der freigesetzten Phosphane

Versuchs- Nr.	$\text{P}(\text{Menthyl } R^1 R^2)$		Diastereomerenverhältnis ^{a)}	
	R^1	R^2	eingesetztes	freigesetztes
Exp. Teil B			Phosphan	
B 7.2	Methyl	tert.-Butyl	93 : 7	99 : 1
B 7.3	Methyl	tert.-Butyl	93 : 7	99 : 1
B 7.4	Methyl	tert.-Butyl	17 : 83	0 : 100
B 7.5	Methyl	tert.-Butyl	17 : 83	0 : 100
B 7.6	Ethyl	Methyl	83 : 17	97 : 3
B 7.7	Ethyl	tert.-Butyl	84 : 16	98 : 2
B 7.8	Ethyl	tert.-Butyl	25 : 75	96 : 4
B 7.9	Cyclo- hexyl	Methyl	90 : 10	100 : 0

a) bestimmt durch ^{31}P -NMR

Schwierigkeiten traten bei den η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid-Phosphan-Addukten (B 7.3, B 7.4) auf, weil die freigesetzten Phosphanrohprodukte bis zu 61 % aus Tetrakistrimethylphosphannickel bestanden, das nur durch mehrfaches Chromatographieren zu entfernen war. Da Menthyl- R^1R^2 phosphan von Al_2O_3 absorbiert wird, verringert sich die Ausbeute sehr stark. Das Ethylmenthylmethylphosphan ist temperaturempfindlich, d. h. racemisiert und sollte nicht über Raumtemperatur erwärmt werden (z. B. bei physikalischen Messungen).

Die bei der Phosphanfreisetzung anfallenden Niederschläge sind Vielkomponentengemische. Wegen der Vielzahl der Produkte wurde kein Versuch unternommen die Gemische aufzutrennen und einzelne Produkte zu identifizieren. Mit Sicherheit läßt sich aber sagen, daß folgende Verbindungen in den Rückständen nicht enthalten sind: PMe_3 (-61.2 ppm), $Ni(PMe_3)_4$ (-22.7 ppm) und $NiCl_2(PMe_3)_3$ ⁷⁷⁾ (-0.3 ppm (d) und 35.0 ppm (t)). Abb. 8 zeigt ein typisches ^{31}P -NMR-Spektrum eines Rückstandes.

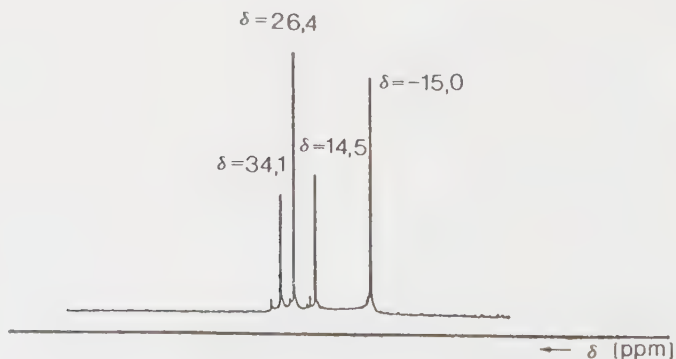


Abb. 8: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum vom Rückstand B 7.2
($CDCl_3$, 40 °C)

5 Die Konfiguration der Phosphane

5.1 Die absolute Konfiguration der Menthyl-R¹R²phosphane

Die absolute Konfiguration am Phosphoratom der (-)-Menthylphosphane mit zwei verschiedenen organischen Substituenten war bisher unbekannt. Die Klärung erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse sowie durch ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung des η^3 -Allyl(menthylmenthyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorids⁷⁸⁾ (100 : 0) (18). Abb. 9 zeigt eine Projektion der tetragonalen Elementarzelle (Raumgruppe P_{4_3} , Z = 4, 2 191 Reflexe, 0.032, R_W 0.044), Abb. 10 den räumlichen Aufbau eines Einzelmoleküls. Es ergibt sich für das komplexgebundene Phosphoratom die S-Konfiguration *) (99,5 % Wahrscheinlichkeit). Ferner erkennt man die quadratisch planare Hybridisierung des Nickels (Ni, P, C₁, C₃ ± 0.001 Å planar). Der Komplex liegt, bezogen auf Nickel, als Racemat vor (C₂₁ bzw. C₂₂ liegen 0.5 bis 0.6 Å über bzw. unter der Koordinationsebene). Tabelle 4 gibt die wichtigsten Abstände wieder; der Winkel Cl-Ni-P beträgt 100,1°.

Tab. 4: Wichtigste Bindungslängen in Abb. 10

Bindung	Abstand (Å)
Ni-Cl	2,194
Ni-P	2,211
Ni-C ₁	1,99
Ni-C ₃	2,08
P-C ₄	1,842
P-C ₅	1,886
P-C ₁₁	1,875
Ni-H ₁₈	2,82
Ni-H ₇	2,99

*) siehe aber Definition in der Fußnote auf S. 29

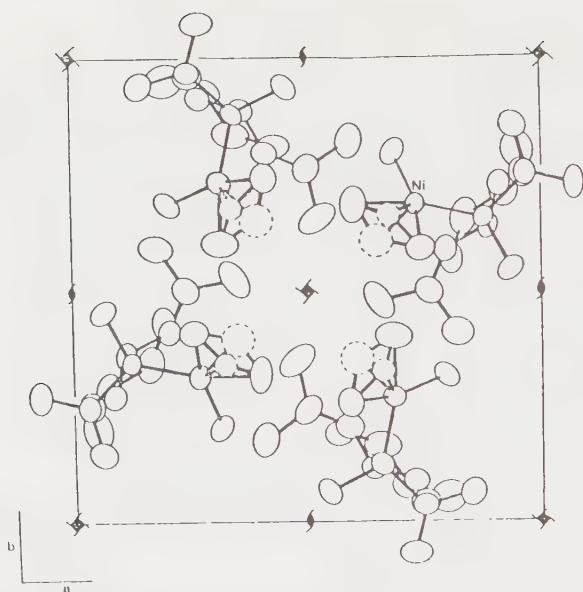


Abb. 9: Elementarzelle von 18

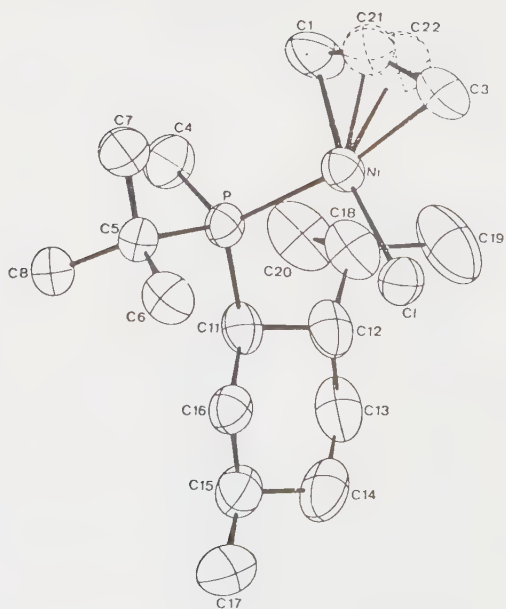


Abb. 10: Röntgenstruktur von 18

Ungleiche Ni-C-(η^3)-Abstände wurden schon beim (η^3 -1R,5R-Pinenyl)-methylphenyl-tert.-butylphosphan)nickelbromid⁷⁹⁾ und η^3 -Pentenyl-(dimethylmethylphosphan)nickelmethyl⁸⁰⁾ (25) beobachtet und dort auf einen trans-Einfluß der Substituenten (CH_3 oder Br) zurückgeführt.

Ein Vergleich der Komplexe η^3 -Pentenyl (dimethylmethylphosphan)-nickelmethyl (25) (Abb. 11) und η^3 -Allyl (Menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid (Abb. 10) zeigt, daß das Proton der Isopropylgruppe des Menthylrestes (Abb. 10 am C_{18} , Abb. 11 am C_{28} , nicht eingezeichnet) in Richtung Nickel orientiert ist und dort eine fünfte Koordinationsstelle zu blockieren scheint⁸¹⁾. Obwohl die exakte Geometrie der aktiven Katalysatorspezies unbekannt ist, könnte die durch diese Wechselwirkung festgelegte bevorzugte Orientierung der Menthylgruppe die Ursache für die mit Menthylphosphanen modifizierten η^3 -Allylnickelchlorid-Katalysatoren erzielbaren hohen Induktionen (s. S. 14/15) sein.

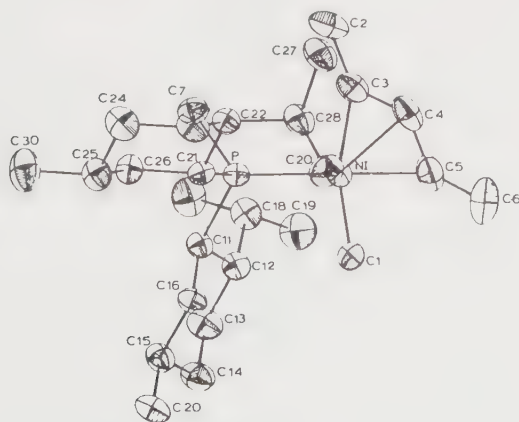
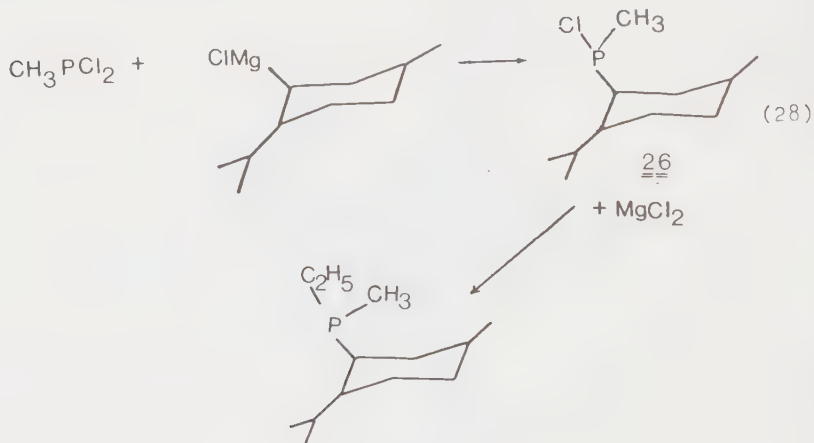


Abb. 11: Röntgenstruktur von 25

Das aus dem Komplex 18 zu erhaltende freie Phosphan hat damit am Phosphoratom die (R)-Konfiguration.

5.2 Die Konfigurationsstabilität der Menthylalkylchlorphosphate

Will man das Ethylmenthylmethylphosphan im Diastereomerenverhältnis 17 : 83 synthetisieren, so muß man in das Menthylchlorphosphan zunächst die Methylgruppe einführen (s. a. 3.1). Hierbei tritt jedoch sehr leicht Dialkylierung ein. Um das zu verhindern, änderte ich die Reihenfolge der Substitution, und zwar 1. MePCl_2 (käuferlich), 2. Menthylmethylchlorphosphan, 3. Ethylmenthylmethylphosphan :



Voraussetzung für die Synthese des gewünschten Diastereomerenmisches (17 : 83) war die Konfigurationsstabilität der zweiten Stufe (26).

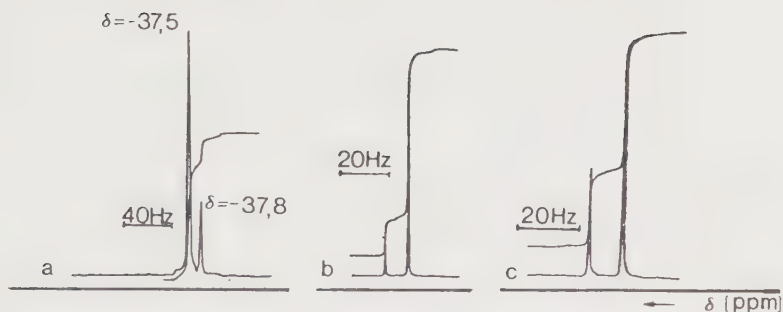


Abb. 12: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum von Ethyl menthylmethylphosphan (Benzol- d_6 , 40 °C)

- a) aus Menthylmethylchlorphosphan + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ (s. 3.1)
- b) aus 26 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ (Gl. 28)
- c) aus 26 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}$ (Gl. 28)

Abb. 12 zeigt anhand der ^{31}P -NMR-Spektren die Diastereomerenverhältnisse in Abhängigkeit vom Syntheseweg. Wie aus b und c im Vergleich zu a zu ersehen ist, gelingt die Umsetzung im gewünschten Sinne. Die zweite Stufe (26) ist also konfigurationsstabil. Bei der Verwendung von Ethyllithium im letzten Schritt (Reaktionsbedingungen analog der von J. Neuffer⁵⁹⁾ entwickelten Synthese) beträgt das Diastereomerenverhältnis 17 : 83, aber mit der entsprechenden Grignardverbindung nur 30 : 70. Diese höhere Selektivität von Lithiumalkylen gegenüber Grignardreagenzien läßt sich jedoch nicht verallgemeinern⁵⁹⁾.

- 6 Das Auftreten von weiteren Isomeren bei den η^3 -Allyl-phosphannickelchlorid-Addukten
- 6.1 ^{31}P -NMR-Tieftemperaturverhalten der unter 3.5 beschriebenen Addukte

Bei einigen der unter 3.5 beschriebenen Addukte wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum bei Gerätetemperatur nur ein Signal beobachtet, obwohl zwei zu erwarten waren. Diese Verbindungen wurden erneut bei tiefer Temperatur untersucht, um eventuellen Phosphaustausch zu unterdrücken, der zum Zusammenfallen der Signale führen kann. Die Komplexe mit Methylphenyl-tert.-butyl-, Ethylmenthylmethyl (100 : 0) und Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan (100 : 0) zeigten auch bei tiefen Temperaturen (-100°C) nur 1 Signal im ^{31}P -NMR, während sich das Signal des Cyclohexylmenthylmethylphosphan-Adduktes (100 : 0) unterhalb von -30°C aufspaltet. Die Signallagen sind temperaturabhängig ($\Delta\delta \simeq 2 \text{ ppm}$).

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß Messungen bei mehreren Temperaturen notwendig sind, um eindeutige Aussagen über die Anzahl der Komponenten zu erhalten. So haben im Falle des η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorids 21 die Signale unterschiedliche Temperaturkoeffizienten. Bei $+30^\circ\text{C}$ liegen die Signale 0,5 ppm auseinander; erniedrigt man die Temperatur, so nähern sie sich und fallen schließlich bei -20°C zusammen. Bei weiterer Temperatursenkung treten wieder zwei Signale auf (s. Abb. 13).

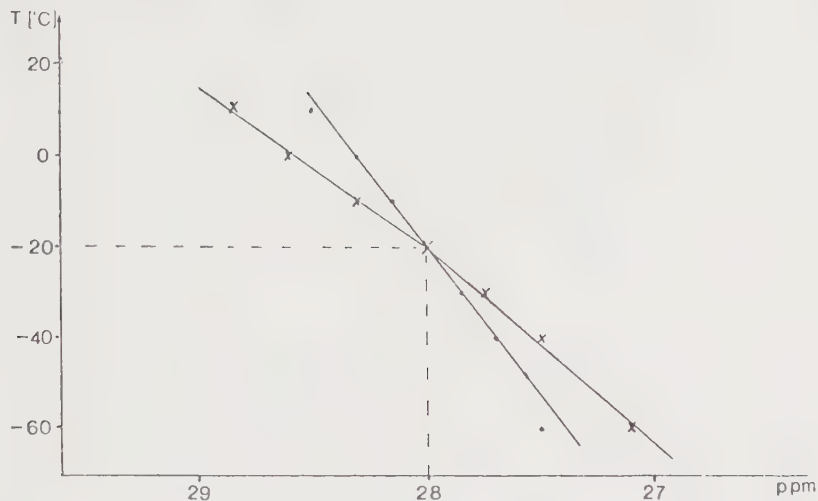


Abb. 13: Temperaturabhängigkeit der Signale im ^{31}P -NMR (Toluol- d_8 , 32 MHz) des η^3 -1,1'-Dimethylallyl (menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid-Adduktes 21

Einige Verbindungen (s. S. 54, Tab. 5) zeigen eine ganz andere Art Temperaturabhängigkeit. Abb. 14a zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des (S)-Phosphan Adduktes 19 bei 0 °C. Senkt man die Temperatur, so verbreitern sich die Linien und spalten auf, so daß bei -80 °C vier scharfe Linien unterschiedlicher Intensität (die Komponenten liegen im Verhältnis 47 : 36 : 11 : 6 vor) erscheinen (s. Abb. 14b-e). Der Vorgang ist reversibel. Die Spektren zeigen, daß der Austausch paarweise stattfindet, sonst wäre bei höheren Temperaturen nur ein Signal vorhanden.

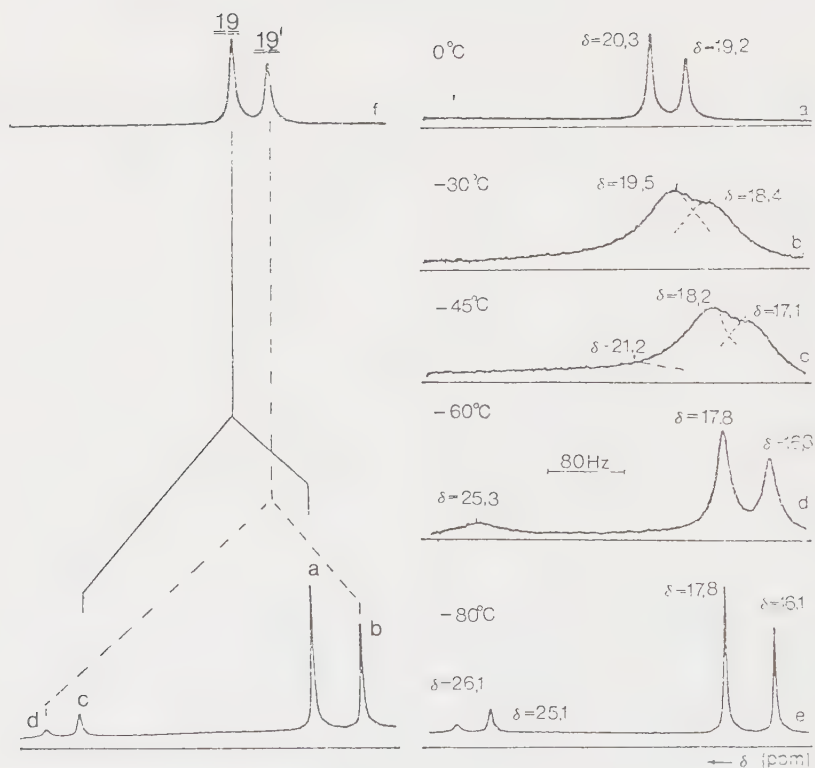


Abb. 14a-e: 32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektren von η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid (19) in Toluol- d_8 . Der Vorgang ist reversibel.

f Schema des paarweisen Austausches

Das Auftreten der weiteren Linien kann nicht durch eventuell auftretende Zersetzungsprodukte verursacht werden, denn der Vorgang ist reversibel.

Das aus dem Komplex freigesetzte Phosphan ist einheitlich. Das Signal des freien Phosphans liegt bei -15,3 ppm und kann deshalb keiner der Linien zugeordnet werden. Die Temperaturabhängigkeit ist demnach durch das Auftreten von Tieftemperaturmodifikationen zu erklären.

In Tabelle 5 sind die Daten für die Addukte wiedergegeben, bei denen durch Tieftemperaturmessung mehr als zwei Isomere nachgewiesen werden konnten.

Tab. 5: 32-MHz-³¹P-NMR-Parameter der Addukte mit Tieftemperaturmodifikationen

Addukt	T [°C]	δ (ppm)	T [°C]	δ (ppm)
η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid (R-Phosphan)	-60	22,4	-105	17,7
				20,1
				24,9
				26,1
η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid (S-Phosphan)	-30	18,4	-80	16,1
				17,8
				25,1
				26,1
η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid (R-Phosphan)	-50	27,3	-100	25,6
		27,6		26,3
				29,9 (breit)
η^3 -Allyl(cyclohexylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (Typ A)	-60	13,9	-100	12,3
				13,1
				19,4 (breit)

Das Auftreten von weiteren Signalen könnte im Prinzip durch Veränderungen im Bereich aller Strukturelemente des Moleküls bedingt sein, z. B.:

1. durch eine η^3 -Allyl- η^1 -Allylumlagerung
2. Änderung der Geometrie am Nickel
3. Konformationsänderung der Menthylgruppe
4. Einfrieren von Rotationen um die Ni-P-Bindung und/oder P-C-Bindungen

Um Informationen über die Struktur der Tieftemperaturmodifikationen zu gewinnen, wurden weitere Kernresonanzuntersuchungen unternommen. Die ^1H -NMR-Spektren waren so kompliziert, daß eine Zuordnung der Signale nicht gelang. Deshalb wurde versucht, zumindest Teilprobleme mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu klären. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind sehr umfassend und werden darum in Abs. 7 (S. 57) im Detail diskutiert. Einige Ergebnisse werden hier erwähnt, um die Anzahl der möglichen Erklärungen des Phänomens einzuschränken.

Zu 1) Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum (s. a. Abs. 7) sind nur mit einer η^3 -Allylstruktur vereinbar ($\delta_{\text{C}_{14}} = 73,4$ ppm, $\delta_{\text{C}_{15}} = 107$ ppm, $\delta_{\text{C}_{16}} = 43,6$ ppm (s. Abb. 15)⁸²⁻⁸⁴). Außerdem spricht das paarweise Auftreten der Signale für die Erhaltung der η^3 -Allylgruppe, denn bei einer η^1 -Allylbindung wäre eine Koordinationsstelle des Nickels unbesetzt, was zum Verlust des Chiralitätszentrums am Nickel führen würde.

Zu 2) Das ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abs. 7) ist mit einer Änderung der Geometrie am Nickel unvereinbar. Die chemischen Verschiebungen der Allylgruppe und deren Phosphor-Kohlenstoffkopplungen

weisen in den Tieftemperaturmodifikationen keine wesentlichen Unterschiede auf.

- Zu 3) Konformationsänderungen des C_6 -Ringes sind nicht zu erwarten, da die energetisch günstigste Form vorliegt (Sesselform, alle Substituenten äquatorial). Das ^{13}C -NMR-Spektrum (s. Abs. 7) bestätigt die Erhaltung der Konformation.
- Zu 4) Bei tiefer Temperatur könnte die Rotation um die Ni-P-Achse und/oder P-C-Achsen so verlangsamt werden, daß die Vorgänge in den Bereich des langsamen Austausches der NMR-Zeitskala kommen ("Ausfrierung"). Dieses ist die wahrscheinlichste Ursache für das Auftreten weiterer Signale und wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

7 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung der Menthylmethyl-tert.-butyl-phosphanaddukte 18, 19, 21 und 22

7.1 Die absolute Konfiguration des Menthylmethyl-tert.-butylphosphans

Die Strukturbestimmung der diastereomeren η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid-Addukte erfolgte mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die freien Phosphane sind schon ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht worden⁸⁵⁾. Die wesentlichen Ergebnisse werden hier wiedergegeben, um die Spektren der Komplexe interpretieren zu können.

Ein Vergleich der ^{13}C -Shifts und der Phosphor-Kohlenstoffkopplungen (s. Tab. 6 u. Abb. 15) der C-Atome 1,2 und 4 - 10 der diastereomeren Phosphane zeigt wegen der relativ geringen Differenzen, daß die Konformation im wesentlichen identisch ist. Alle Substituenten des Cyclohexanringes stehen in äquatorialer Position (vgl. hierzu^{86,87)}. Auffallend sind die Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der C_3 -Atome bei den Phosphanen ($\Delta\delta_{\text{C}} = 9,5 \text{ ppm}$) und die sehr unterschiedlichen Kopplungen $^2J_{\text{RC}_2}$ und $^2J_{\text{RC}_4}$, insbesondere für das (S)-Phosphan. Die Kopplungskonstanten $^2J_{\text{RC}}$ sind von der Orientierung des freien Elektronenpaares am Phosphor abhängig^{87,88,89)}, d. h. in Richtung des freien Elektronenpaares ist $^2J_{\text{RC}}$ viel größer. Daraus resultiert für das (S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan mit $^2J_{\text{RC}_4} = 17,6 \text{ Hz}$ und $^2J_{\text{RC}_2} = 4,1 \text{ Hz}$, daß das Elektronenpaar am Phosphor in Richtung des C_4 -Atomes und der iso-Propylgruppe (C_8) orientiert ist. Wie Abb. 15 zeigt, ist im Falle des (S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphans durch die Wechselwirkung zwischen C_3 und C_{13} eine Hochfeldverschiebung von C_3 zu erwarten⁸⁷⁾.

Tab. 6: ^{13}C -NMR-Parameter des (R)- bzw. (S)- Menthylmethyl-tert.-butylphosphans
(25,2 MHz, Benzol- d_6 , Gerätetemperatur)

C-Atom	(R)-Phosphan δ (ppm)	$n_{J_{PC}}$ (Hz)	(S)-Phosphan δ (ppm)	$n_{J_{PC}}$ (Hz)	δ (S) - δ (R) (ppm)
1a)	34,91	$^3J = 0,8$	33,82	$^3J = 0,0$	-1,9
2	37,09	$^2J = 3,2$	38,11	$^2J = 4,1$	-1,02
3	43,40	$^1J = 26,0$	33,94	$^1J = 23,4$	-9,46
4	46,67	$^2J = 9,9$	45,98	$^2J = 17,6$	-0,46
5	26,24	$^3J = 6,3$	25,92	$^3J = 8,2$	-0,32
6	35,69	-	35,39	-	-0,30
7	22,83	-	22,90	-	-0,07
8	27,68	$^3J = 22,4$	26,95	$^3J = 26,7$	-0,73
9	15,18	$^4J = 2,5$	15,40	-	0,22
10	21,55	-	21,97	-	0,42
11	5,62	$^1J = 21,9$	2,04	$^1J = 26,9$	-3,58
12	29,79	$^1J = 20,9$	27,84	$^1J = 16,1$	-1,95
13	29,34	$^2J = 14,4$	28,14	$^2J = 14,8$	-1,20

a) s. Abb. 15

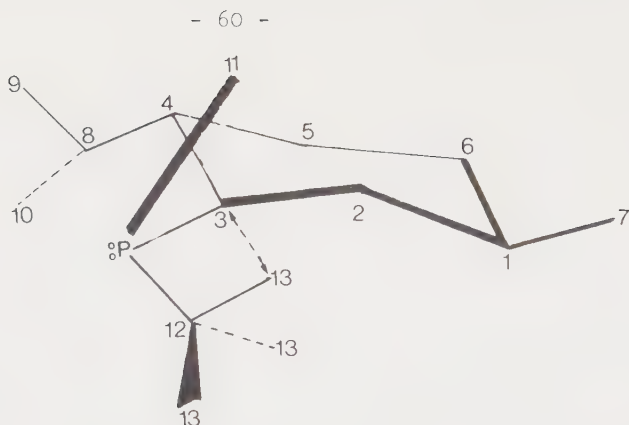


Abb. 15: Wechselwirkung zwischen den C_3 - und C_{13} -Atomen des (S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan

Aus der Orientierung des freien Elektronenpaares und der Festlegung der Lage der tert.-Butylgruppe durch die C_3 - C_{13} -Wechselwirkung ergibt sich somit für das Phosphan auf der Basis des ^{13}C -NMR-Spektrums die S-Konfiguration am Phosphor.

7.2 η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid-Phosphan-Addukte mit dem (R)- bzw. (S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan (21 bzw. 22)

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe 21 und 22 sind gut aufgelöst und zeigen je zwei Komponenten, deren chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sehr ähnlich sind. Die beiden Isomeren von 21 (bzw. 22) unterscheiden sich hinsichtlich der Anordnung der Allylgruppe am Nickel, wie dies schon in Abs. 3.5, (S. 29) nachgewiesen wurde und durch das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt wird. Vergleicht man die Shifts von C_3 beider Isomeren gemäß Abb. 14 f von 21 (Tab. 7b), so beträgt die Differenz ($\Delta\delta_{C_3}$) lediglich 0,5 ppm, während sie bei den freien Phosphanen 9,5 ppm und bei 21/22 6,5 ppm ausmacht

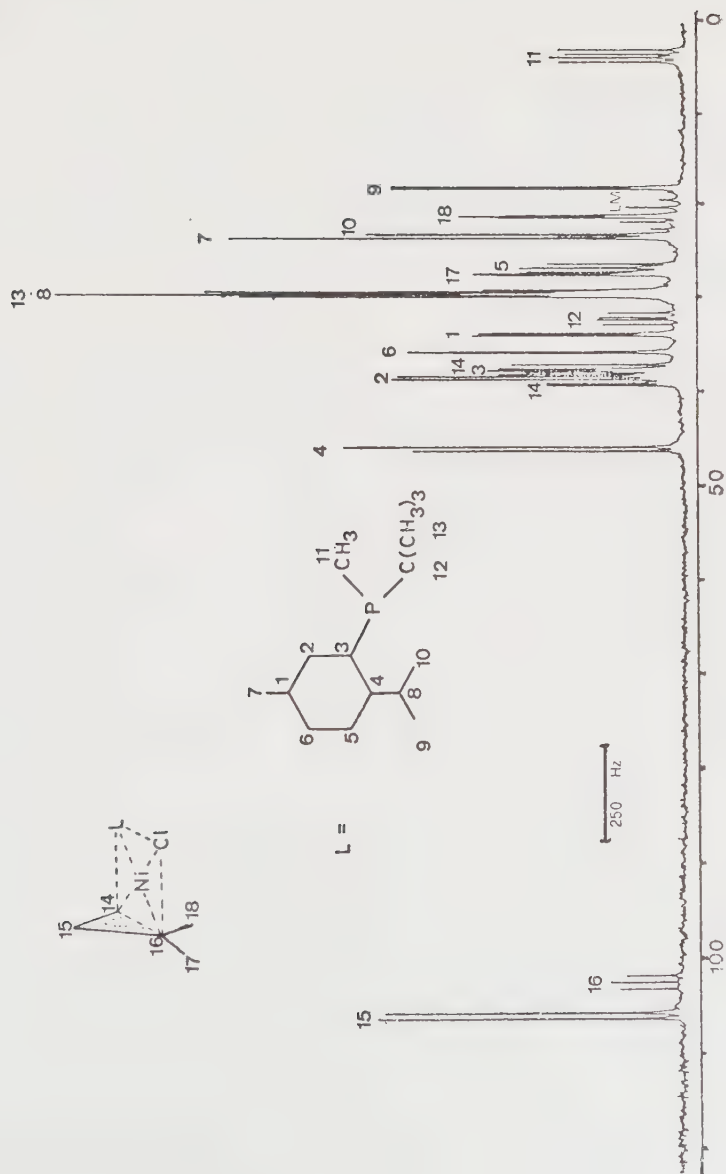


Abb. 16: $25,2\text{ MHz } ^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}\text{-FT-NMR-Spektrum von } \underline{\underline{22}} \text{ in Toluol-}d_6 \text{ bei } 0^\circ\text{C}$

Die relativ kleinen Differenzen der ^{13}C -chemischen Verschiebung zwischen freiem Phosphan und komplexiertem (Tab. 7; $\Delta\delta$) zeigen, daß die Konformation des Menthylrestes im wesentlichen erhalten bleibt. Im Bereich der C-Atome 2, 3 und 4 ergeben sich erwartungsgemäß größere Änderungen gegenüber dem freien Phosphan durch die Ausbildung der Ni-P-Bindungen. Bei $\Delta\delta$ von C_5 und C_6 der iso-Propylgruppe macht sich der Einfluß der Orientierung des C_5 -Atoms in Richtung Nickel und des C_6 -Atoms in Richtung der η^3 -Allylgruppe bemerkbar (s. Abs. 5.1).

Wegen der Komplexität des Spektrums und der geringen Signalgruppen sind die Kopplungskonstanten erst durch Messung bei verschiedenen Feldstärken identifiziert worden (Messfrequenzen: 25 MHz und 20 MHz). Die Zuordnung des C_{14} -Atoms der Allylgruppe basiert auf der viel größeren Kopplungskonstante $J_{\text{P},\text{C}_{14}}$ trans zum Phosphoratomen^{8,9} im Vergleich zu $J_{\text{P},\text{C}_{15}}$. Im Falle des Adduktes **11** betragen die Kopplungskonstanten $J_{\text{P},\text{C}_{14}}$ (cis) = 6,0 Hz und $J_{\text{P},\text{C}_{15}}$ (trans) = 17,1 Hz, bei **12** $J_{\text{P},\text{C}_{14}}$ (cis) = 6,3 Hz und $J_{\text{P},\text{C}_{15}}$ (trans) = 16,1 Hz. Als Vergleich seien die entsprechenden Daten des η^3 -3-Methylallyl(triphenylphosphor)adduktes **13** angegeben: $J_{\text{P},\text{C}_{14}}$ (cis) = 6,1 Hz⁸ und $J_{\text{P},\text{C}_{15}}$ (trans) = 30,1 Hz⁹.

Das Signal des Kohlenstoffatoms, das trans zum Phosphor steht, liegt bei niedrigerem Feld als das des cis-Kohlenstoffatoms. Dieses trifft auch für den obigen Palladiumkomplex zu und ist mit dem höheren olefinischen Charakter der Bindung zwischen dem meso- und trans-Kohlenstoff vereinbar, was u. a. durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde^{8,9}.

Tab. 7a: ^{13}C -NMR-Parameter von η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthyl-
methyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid $\underline{\underline{22}}$
(25,5 MHz, Toluol- d_8 , 0 °C)

C-Atom	$\underline{\underline{22}}$ oder $\underline{\underline{22'}}$		$\underline{\underline{22'}}$ oder $\underline{\underline{22}}$		$\Delta\delta$ $\underline{\underline{22}}/\underline{\underline{22'}}$ ^{a)}
	δ (ppm)	J_{PC} (Hz)	δ (ppm)	J_{PC} (Hz)	
1	33,01	$^3J = 6,0$	32,95	6,1	-0,81/-0,87
2	37,52	$^2J = 7,5$	(37,52)	(7,5)	-0,54/(-0,59)
3	36,86	$^1J = 15,2$	36,47	15,5	2,92/ 2,53
4	45,21	$^2J = -$	44,79	-	-0,77/-1,19
5	26,23	$^3J = 8,5$	25,79	8,8	0,31/-0,13
6 ^{b)}	34,91	$^4J = 1,1$	34,83	1,1	-0,48/-0,56
7	22,92	-	22,89	-	0,02/ 0,01
8	28,72	$^3J = 12,4$	28,57	12,5	1,77/ 1,62
9	17,75	-	17,53	-	2,35/ 2,13
10	22,56	-	22,48	-	0,59/ 9,52
11	3,87	$^1J = 20,4$	3,59	20,3	1,83/ 1,55
12	31,60	$^1J = 19,1$	31,11	18,1	3,76/ 3,27
13	28,93	$^2J = 5,4$	28,59	5,1	0,79/ 0,45
14	38,18	6,3	36,79	6,3	
15	104,67	-	104,09	0,5	
16	101,24	18,1	100,56	17,6	
17	26,76	2,9	26,60	2,9	
18	20,68	3,3	20,58	3,0	

a) relativ zu freiem (S)-Phosphan

b) (s. Tab. 7b, b),) Alternative $\delta = 34,89$ ppm/1,9 Hz und
34,85 ppm/1,9 Hz.

Tab. 7b: ^{13}C -NMR-Parameter von η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthyl-
methyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid 21
(25,2 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum, Toluol- d_8 , 0 °C)

C-Atom	<u>21</u> oder <u>21'</u>		<u>21'</u> oder <u>21</u>		$\Delta\delta$ <u>21</u> / <u>21'</u> , ^{a)}
	δ (ppm)	J_{BC} (Hz)	δ (ppm)	J_{BC} (Hz)	
1	34,36	$^3J = 8,4$	34,13	8,3	-0,55/-0,78
2	38,83	$^2J = 1,5$	38,76	2,1	1,74/ 1,67
3	43,40	$^1J = 14,7$	42,96	15,4	0,00/-0,56
4	46,14	$^2J = 4,4$	45,96	4,4	-0,53/-0,77
5	25,82	$^3J = 10,2$	25,79	10,5	-0,42/-0,45
6	34,71	$^4J = 1,1$	34,68	<1,1	-0,98/-1,01
7	22,96	-	22,96	-	0,13/ 0,13
8	29,13	$^3J = 8,8$	28,98	8,6	1,45/ 1,30
9	16,45	-	16,45	-	1,27/ 1,27
10	22,45	-	22,13	-	0,90/ 0,58
11	11,85	$^1J = 24,0$	11,42	24,1	6,23/ 5,80
12	32,62	$^1J = 17,4$	32,61	18,2	2,83/ 2,82
13 ^{b)}	28,93	$^2J = 4,6$	28,86	4,7	-0,41/-0,48
14	36,37	6,6	36,02	6,6	
15	104,51	-	104,14	-	
16	103,80	17,1	103,46	17,0	
17	26,62	2,9	26,51	2,7	
18	20,69	3,0	20,61	3,0	

a) relativ zu freiem (R)-Phosphan

b) Alternative: (nicht ausgeschlossen durch Messung bei 20 MHz) $\delta_{\text{C}} = 28,99$ ppm und 28,80 ppm; $^2J_{\text{BC}} = 1,8$ Hz und 1,9 Hz (typisch für 18, 19, 21, 22 sind jedoch $^2J = 5$ Hz).

7.3 η^3 -Allylnickelchloridphosphanaddukte mit dem (R)- bzw. (S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan (18 bzw. 19)

18 und 19 bestehen aus je zwei Komponenten, die sich durch die Konfiguration am Nickel unterscheiden (s. 3.5 und 7.2). Im η^3 -Allylnickelchloridphosphanaddukt mit dem (R)- Menthylmethyl-tert.-butylphosphan (18) beträgt das Verhältnis der Komponenten 1 : 1, d. h. eine eindeutige Zuordnung der Signale zur jeweiligen Komponente ist nicht möglich. Beim Komplex mit dem (S)-Phosphan 19 (Abb. 18 und 5) liegen die Isomeren als ein Gemisch im Verhältnis 53 : 47 vor. Die Zuordnung der Linien erfolgte durch Vergleich der Intensitäten. Die beiden Diastereomeren von 18 bzw. 19 ähneln sich sehr stark, wie die geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zeigen (s. Tab. 8).

Die chemischen Verschiebungen der Komplexe mit dem (R)-Phosphan 18 und 21 bzw. mit dem (S)-Phosphan 19 und 22 unterscheiden sich im Phosphananteil nur wenig ($C_1 - C_{10}$: $\Delta\delta_{18-21} \approx 0,35$ ppm), so daß die Konformation des Menthylmethyl-tert.-butylphosphans in 18 und 21 (19 und 22) als identisch betrachtet werden kann. Zum Vergleich der strukturellen Unterschiede, betreffend das freie bzw. komplexierte Phosphan, gelten die in 7.2 gemachten Aussagen. Wie in 7.2 ergibt sich auch hier die Zuordnung des C_{16} -Atoms der η^3 -Allylgruppe in trans-Stellung zum Phosphor aufgrund der größeren Kopplungskonstante (18: $J_{P,C_{16}}$ (trans) = 20,1 Hz, $J_{P,C_{14}}$ (cis) = 6,8 Hz; 19 $J_{P,C_{16}}$ (trans) = 20,4 Hz, $J_{P,C_{14}}$ (cis) = 6,5 Hz).

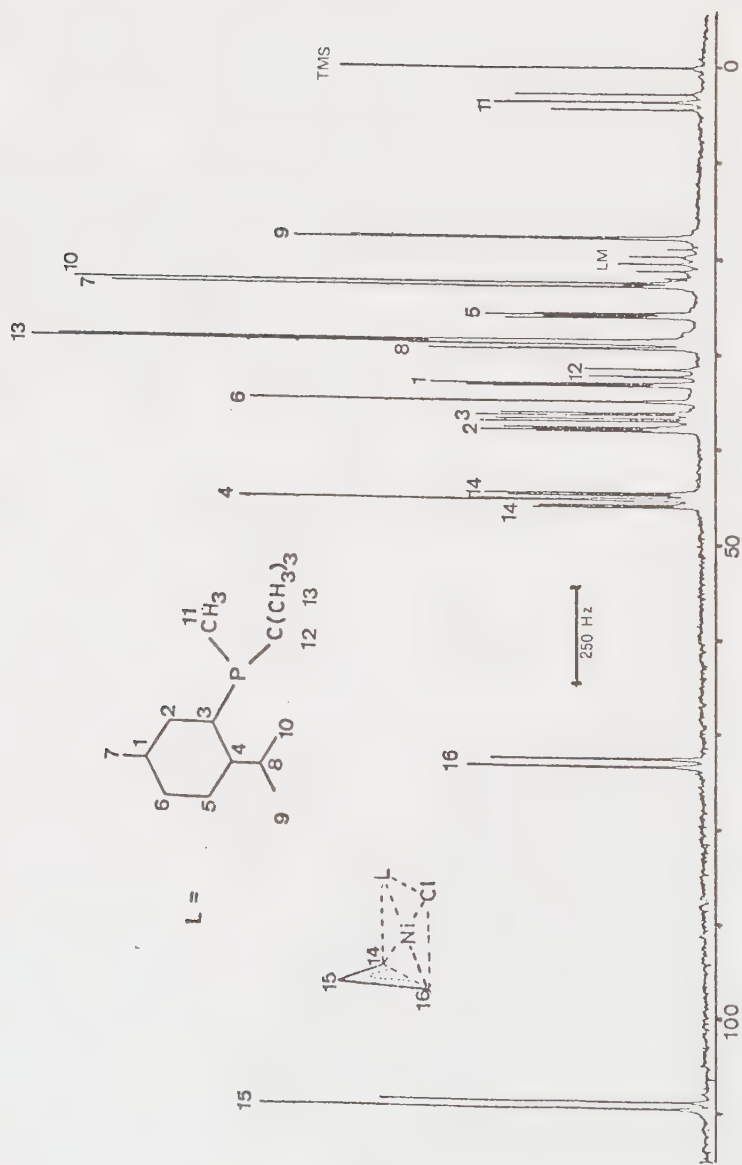


Abb. 17: 25,2-MHz- ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -FT-NMR-Spektrum von **19** in Toluol- d_8 bei $0\text{ }^\circ\text{C}$

Tab. 8: ^{13}C -NMR-Parameter der Addukte $\underline{18}$ und $\underline{19}$

C-Atome	$\underline{18}$			$\underline{19}$		
	$\underline{18}/\underline{18} \delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\underline{18}/\underline{18} \delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\underline{18}/\underline{18} J_{\text{PC}}$ (Hz)	$\underline{19} \delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\underline{19} \delta_{\text{C}}$ (ppm)	$\underline{19}/\underline{19} J_{\text{BC}}$ (Hz)
1	34,24	34,15	$^3J = 8,3$	33,01	33,10	6,1
2	39,08 ^{a)}	38,80	$^2J = 2,4$	37,62	37,80	7,4
3	43,45	42,91	$^1J = 14,7$	36,56	36,27	16,1
4	46,18 ^{b)}	45,89	$^2J = 3,5$	44,92	45,07	1,0
5	25,97	25,97	$^3J = 10,0$	25,96	25,80	8,7
6	34,82	34,78	$^4J = 1,1$	34,78	34,81	0,7
7	22,89	22,89	-	22,87	22,84	-
8	29,40 ^{c)}	29,26	$^3J = 8,9$	29,11	28,98	11,8
9	16,77	16,71	-	17,81	17,66	-
10	22,09	22,05	-	22,46	22,46	-
11	10,87	10,07	$^1J = 23,8$	3,17	3,94	20,8
12	32,99	32,87	$^1J = 17,0$	31,74	31,90	19,0
13	28,98	28,98	$^2J = 4,6$	28,53	28,61	4,8
14	44,90 ^{d)}	44,46	$J = 6,5$	45,70	44,46	6,5
15	108,40	108,11	-	108,27	108,58	0,3
16	74,84	74,75	$J = 20,1$	72,31	72,41	20,4

a) Alternative: $\delta = 39,02$ ppm, $J = 3,4$ Hz; b) Alternative: $\delta = 46,17$ ppm, $J = 4,2$ Hz

c) Überlagert

d) Alternative: $\delta = 44,94$ ppm, $J = 7,2$ Hz

7.4

Der Nachweis von Rotameren durch ^{13}C -NMR-Tieftemperatur-
messungen beim Addukt mit dem (S)-Menthylmethyl-tert.-bu-
tylphosphan (19)

Bei den Addukten mit dem (R)- und (S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan sowie den entsprechenden Cyclohexylmenthylmethylphosphanen zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur zusätzliche Signale. So weist das ^{31}P -NMR-Spektrum von 19 bei 0°C nur zwei Signale auf, bei -80°C jedoch vier. Da von den hier untersuchten Verbindungen die Linien von 19 bei tiefer Temperatur am schärfsten waren und damit der Austausch am langsamsten war, wurde diese Verbindung ausgewählt, um zu klären, welchen Ursprungs die zwei zusätzlichen Komponenten sind. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie bot sich als Methode an, um mehr Informationen zu gewinnen, zumal aufgrund der großen Dispersion der Linien im ^{13}C -NMR zu hoffen war, ein gut aufgelöstes Spektrum zu erhalten. Die Vielzahl der zu erwartenden Signale (128: (16 C-Atome x 4 Verbindungen x P-C-Kopplung) deutet aber die Kompliziertheit der Aufgabenstellung an.

Zuerst wurde eine Probe des Adduktes 19 in Toluol- d_8 bei 25,2 MHz gemessen. Die Temperatur ließ sich aber nicht so tief senken, um den Bereich des langsamen Austausches zu erreichen, d. h. die Signale waren noch breit. Messungen in Deuteromethylenchlorid scheiterten deshalb ebenfalls, während in Deuterodiäthyläther die Löslichkeit der Substanz zu gering war. Um eine bessere Trennung der Linien zu erreichen und zu versuchen in den Bereich des langsamen Austausches zu kommen⁹⁰⁾, wurde bei 2,7- und 4fachen Feldstärken gemessen. Das 68-MHz- ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung 19, gelöst in Deuteromethylenchlorid, zeigte zum Teil noch breite Signale, insbesondere für die tert.-Butylgruppe. Erst die Linien des 101-MHz- ^{13}C -

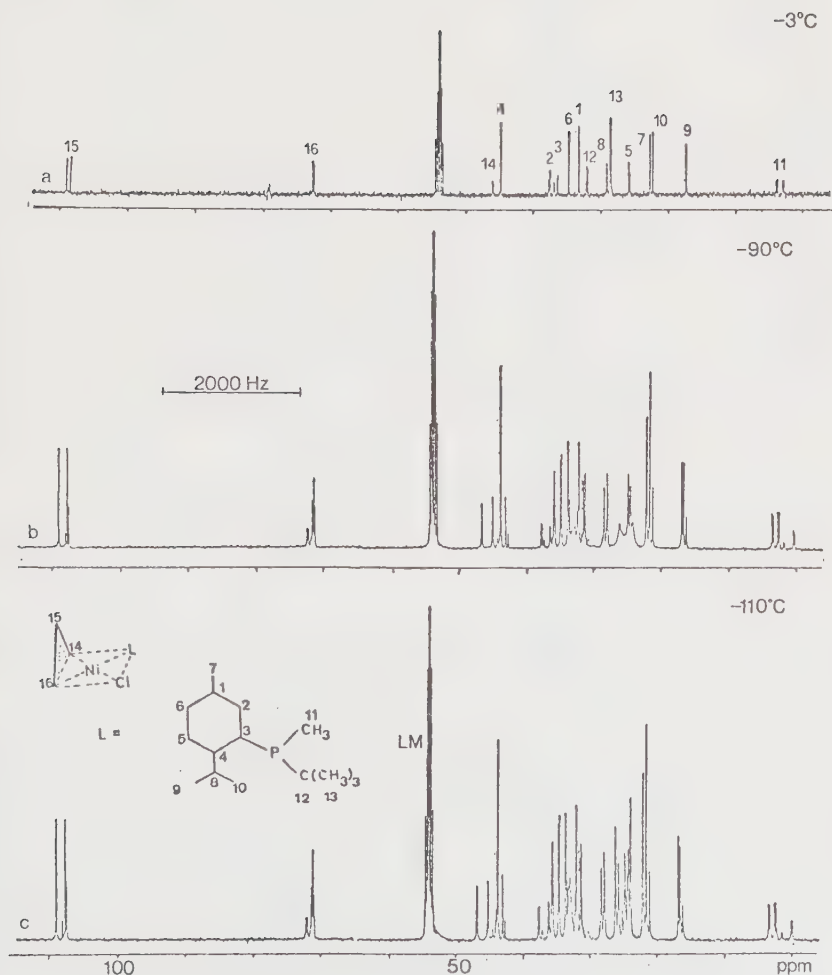


Abb. 18: ^{13}C - ^1H -101-MHz-FT-NMR-Spektren von 19 in CD_2Cl_2 bei -3°C , -90°C und -110°C

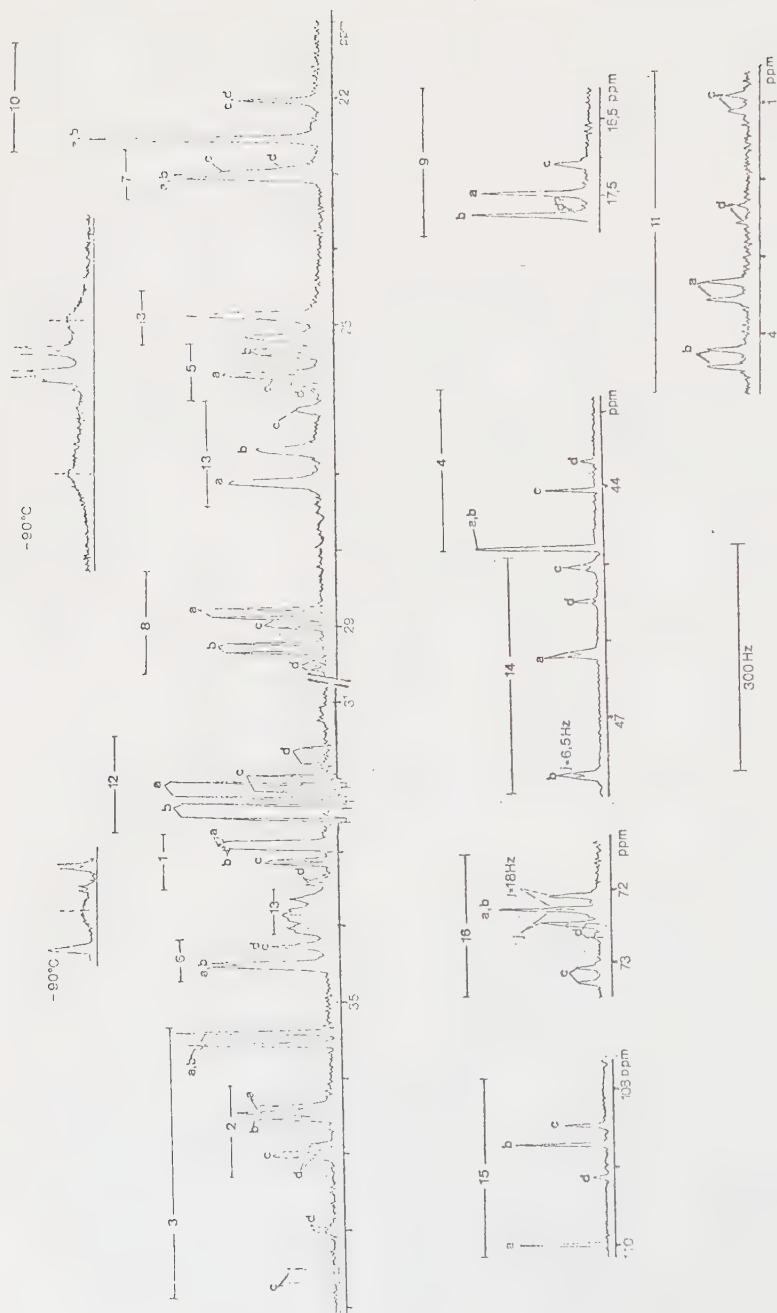


Abb. 19: ^{13}C - ^1H -101-MHz-NMR-Spektrum von 19 in CD_2Cl_2 bei -110°C (ausgedehnt)

Tab. 9: ^{13}C -NMR-Parameter von $\underline{19}$ in CD_2Cl_2

a_J (Hz) in Klammern

C-Atom	-3°C δ (ppm)		$\delta_{\underline{19}-\underline{19'}}$ (ppm)	-110°C δ (ppm)				$\delta_{\text{a-d}}$ (max.) (ppm)
	$\underline{19}$	$\underline{19'}$		$\underline{19}(\underline{19'})$ (40 %)	$\underline{19}(\underline{19'})$ (19 %)	$\underline{19'}$ (b) (34 %)	$\underline{19'}$ (d) (7 %)	
1	33,50 (6,5 ^a)	33,40 (6,5)	-0,06	32,98 (6,0)	33,22 (6,0)	33,01 (6,0)	33,49 (6,0)	0,51
2	37,34 (6,5)	37,65 (7,4)	-0,19	36,50 (9,2)	37,10 (6,5)	36,59 (8,3)	38,07 (6,0)	1,57
3	37,07 (17,6)	36,59 (15,7)	-0,48	35,56 (15,7)	38,68 (18,5)	35,56 (15,7)	37,04 (18,5)	3,12
4	45,12 (-)	45,12 (-)	-	44,83 (-)	44,09 (-)	44,83 (-)	43,72 (-)	1,11
5	26,12 (9,2)	25,95 (9,2)	-0,17	25,73 (8,3)	25,81 (8,3)	25,41 (8,8)	25,84 (8,0)	0,43
6	34,96 (-)	34,96 (-)	-	34,61 (-)	34,33 (-)	34,56 (-)	34,30 (-)	0,31
7	22,93 (-)	22,90 (-)	-0,03	23,12 (-)	23,04 (-)	23,06 (-)	23,01 (-)	0,11
8	29,43 (12,0)	29,26 (11,1)	-0,17	29,36 (12,0)	29,03 (12,8)	28,90 (12,0)	29,59 (12,0)	0,69
9	17,62 (-)	17,52 (-)	-0,10	17,53 (-)	17,15 (-)	17,82 (-)	17,79 (-)	0,67
10	22,51 (-)	22,49 (-)	-0,02	22,60 (-)	22,04 (-)	22,60 (-)	22,09 (-)	0,51
11	4,12 (20,3)	3,19 (21,3)	-0,93	3,49 (23,1)	1,06 (21,3)	4,38 (23,1)	2,49 (23,0)	3,32
12	32,34 (19,4)	32,18 (19,4)	-0,16	32,27 (19,0)	32,16 (21,3)	32,55 (19,0)	31,76 (21,7)	0,79
13	28,80	28,80 breit	-	33,71	24,90	27,16 (2,3)		9,19
				33,92	24,94	26,73 (3,0)		
				34,09	25,21	26,19 (3,6)		
14	46,29 (7,0)	45,12 (7,0)	-1,17	46,23 (6,0)	45,09 (7,4)	47,82 (6,5)	45,54 (6,0)	2,73
15	109,13 (-)	108,57 (-)	-0,56	110,00 (-)	108,47 (-)	106,45 (-)	109,12 (-)	1,55
16	72,60 (20,3)	72,60 (20,3)	-	72,31 (18,5)	73,11 (18,5)	72,16 (18,0)	72,52 (18,0)	0,80

^1H -NMR-Spektren sind scharf (Abb. 18c). Das -3°C -101-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 18a) unterscheidet sich von dem in Toluol gemessenen 25 MHz-Spektrum (Abb. 17) nur durch kleine Änderungen der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (vgl. Tab. 8 und 9) und die erwartungsgemäß größeren Signaltrennungen (s. o). Vergleicht man Abb. 18a und b, so erkennt man eine Verkomplizierung des -90°C -Spektrums gegenüber dem bei -3°C aufgenommenen Spektrum. Auffallend ist das Fehlen der intensiven Linie der C_{13} -Atome in Abb. 18b, stattdessen finden sich drei breite Signale, die bei -110°C aufgespalten werden (Abb. 18c).

Es ist unmöglich in dieser Arbeit das gesamte Material der Messungen zu bringen. Es wird deshalb nur auf wesentliche Punkte und die bei -90°C und -110°C gemessenen 101-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren eingegangen. Einzelheiten lassen sich aus den Ausdehnungen (Abb. 19)* erkennen. Das -110°C - ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 19, LM: CD_2Cl_2) ist gut aufgelöst und zeigt vier Komponenten, die im Verhältnis 40 % (a) : 34 % (b) : 19 % (c) : 7 % (d) vorliegen (bestimmt durch Integration von C-Atom 11). Ähnliche Werte wurden im ^{31}P -NMR bei -80°C gefunden (Abb. 14, LM: Toluol- d_8) : 47 % für a, 36 % für b, 11 % für c und 6 % für d. Wie schon im ^{31}P -NMR festgestellt wurde, entstehen aus jeder Komponente der Probe bei 0°C nur zwei Tieftemperaturmodifikationen (Abb. 14). Die Verbindungen a, c bilden sich aus der Komponente 19 und b, d aus 19' (s. a. Abb. 14), wobei sich 19 und 19' nur durch die Anordnung der Allylgruppe unterscheiden.

*) Das abgebildete Spektrum ist vom Computer vor der Fourier Transformation behandelt worden⁹¹⁾, um die Auflösung zu verbessern ("Resolution Enhancement"). Dadurch treten Änderungen der Linienformen auf.

Die Struktur der vier Verbindungen a, c und b, d ergibt sich aus dem Vergleich mit den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 19 und 19' (s. Tab. 9):

(1) Es ist ausgeschlossen, daß die beiden zusätzlichen Isomeren aus einer Assoziatbildung resultieren, da es keinerlei Hinweise auf Aufspaltung durch mehr als ein Phosphoratom pro Molekül gibt.

(2) Aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 20) ergibt sich, daß alle vier Verbindungen eine quadratisch planare Anordnung am Nickel haben. So besitzen alle vier Komplexe eine η^3 -Allylgruppe, erkenntlich an den geringen Differenzen der chemischen Verschiebungen der Signallagen der C-Atome 14, 15 und 16 im Vergleich zu denjenigen der Addukte 19 und 19' (Tab. 9). Die Kopplungskonstanten J_{PC} von ca. 6 - 7 Hz bzw. 18 - 20 Hz bestätigen für alle vier Verbindungen die cis- bzw. trans-Stellung des Phosphoratoms zu den endständigen C-Atomen der η^3 -Allylgruppe (definitionsgemäß: C_{14} cis zu P, C_{16} trans zu P, s. 7.2 und 7.3).

(3) Konformative Änderungen der Menthylgruppe des Phosphans könnten zu weiteren Isomeren führen. Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen (s. Tab. 9) der C-Atome 1 - 10 zwischen allen Komponenten sind aber so gering, daß diese ausgeschlossen werden können. Änderungen bezüglich der Struktur am Nickel und der Substituenten sind also auszuschließen.

(4) Zur Erzeugung der vier Linien müssen demnach zwei Konformere des Phosphans verantwortlich sein, die aus einer stark behinderten Rotation (s. o.) um die Ni-P-Achse und/oder die P-C-Achsen resultieren können.

Daß Rotamere um die P-C-Bindung beobachtbar sind, zeigt das Verhalten der tert.-Butylgruppe (Abb. 18 und 19). Der Ausschnitt des -90°C - ^{13}C -NMR-Spektrums (Abb. 19) zeigt im Bereich der C_{13} -Atome breite Linien. Die Rotationsgeschwindigkeit ist noch zu groß, um die Methylgruppen NMR-spektroskopisch unterscheiden zu können. Erst bei -110°C sind die Signale aufgespalten, d. h. der Bereich des langsamen Austausches ist erreicht.

Zu klären bleibt die Frage, ob die eingeschränkte Rotation um die P-C- oder die Ni-P-Bindung wesentlich für das Auftreten der Rotameren ist. Ein Hinweis ist, daß die Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren⁸⁵⁾ des freien (S)- bzw. (R)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphans keine Konformeren zeigen, zumal die Differenz der ^{13}C -chemischen Verschiebung für die tert.-Butylgruppe ($\delta_{\text{C}_{13}}$) des komplexierten (S)-Phosphans für die vier Komponenten a-d 9,2 ppm beträgt (s. Tab. 9), was sich auch beim freien (S)-Phosphan bemerkbar machen sollte.

Entscheidend ist deshalb die behinderte Rotation um die Ni-P-Bindung. Eine Betrachtung von Modellen zeigt, daß durch Wechselwirkungen zwischen den am Phosphor gebundenen Alkylgruppen und dem Chloratom oder den Protonen an C_{16} nur zwei Einstellungen wahrscheinlich sind, und zwar mit der iso-Propylgruppe entweder oberhalb oder unterhalb der Koordinationsebene (s. Abb. 20 z. B. I und III). Diese Erklärung steht nicht im Widerspruch zu den Spektren und ist mit der Beobachtung vereinbar, daß aus beiden Komponenten vier Verbindungen entstehen.

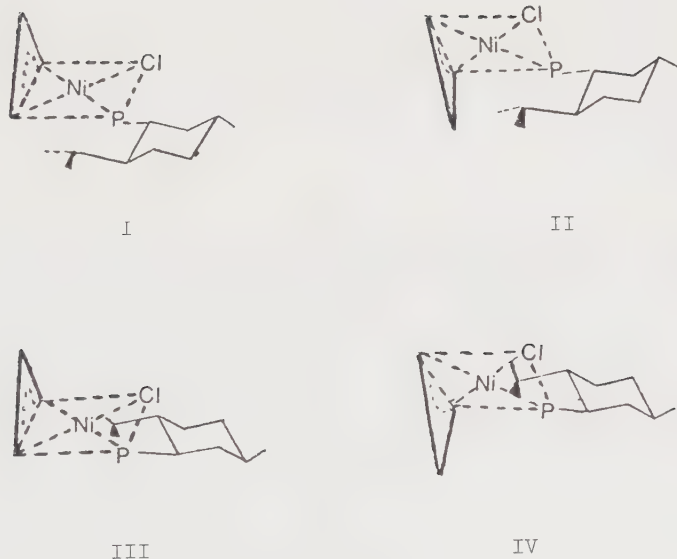


Abb. 20: Isomere von 19 mit wahrscheinlichen Konformeren I/III und II/IV

Ein Hinweis besteht auch in dem Befund der Röntgenstrukturanalyse des η^3 -Allylnickelchloridphosphanadduktes 18 mit dem zu 19 am Phosphoratom umgekehrt konfigurierten Menthylmethyl-tert.-butylphosphan (s. S. 47 ff). Hierfür werden im Kristall zwei Diastereomere gefunden, bei denen die Isopropylgruppe des Menthylrestes ebenfalls zum Nickel gerichtet ist (s. Abb. 10, S. 48) und die Konformeren I und II in Abb. 20 entsprechen; die Isomeren analog III und IV fehlen allerdings.

8 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(dimethylphenylphosphan)nickel-
chlorid

Einige Phosphane mit zwei Menthylgruppen sind erfolgreich für asymmetrische, katalytische Synthesen⁵⁶⁻⁵⁸⁾ eingesetzt worden. Es war deshalb von Interesse zu untersuchen, ob auch in diesem Fall bei den entsprechenden Phosphanaddukten (s. 6.1) zusätzliche Konformere zu beobachten sind, weil diese einen erheblichen Einfluß auf die optischen Ausbeuten haben könnten.

Die Darstellung des η^3 -1,1'-Dimethylallyl(dimethylphenylphosphan)-nickelchlorid erfolgte analog 3.5 durch Zutropfen der Phosphanlösung zum gelösten Nickelkomplex. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind bei Gerätetemperatur zwei Signale zu erkennen ($\delta_{\text{P}} = 26.2 \text{ ppm}$ und 30.2 ppm). Für das hier durch die unterschiedliche Anordnung der Allylgruppe am Nickel zu erwartende Signalpaar (3.3, Fall 2) erscheint die diastereomere Aufspaltung von $\Delta\delta = 4 \text{ ppm}$ zu groß (vgl. 3.5: $\Delta\delta_{\text{P(Ni)}} \approx 1 \text{ ppm}$). Die Aufspaltung des Signals bei $\delta = 30.2 \text{ ppm}$ im ^{31}P -NMR-Tieftemperaturspektrum zeigt, daß die durch die unterschiedliche Konfiguration am Nickel bedingten Signale bei höheren Temperaturen zusammenfallen.

Die große Differenz der chemischen Verschiebung und die Ausbildung eines Signalpaares nach Temperaturerniedrigung deuten auf Konformere durch eingeschränkte Rotation um die Ni-P-Achse und/oder die P-C-Achsen hin (vgl. 6.1).

Das entsprechende Dimethyl-iso-propylphosphan-Addukt zeigt ähnliches NMR-spektroskopisches Verhalten, konnte aber nicht rein isoliert werden, weil der Umsatz nur 80 % betrug und Addukt sowie freies Phosphan sich in den Löslichkeiten gleichen.

9 Erfolglose Versuche

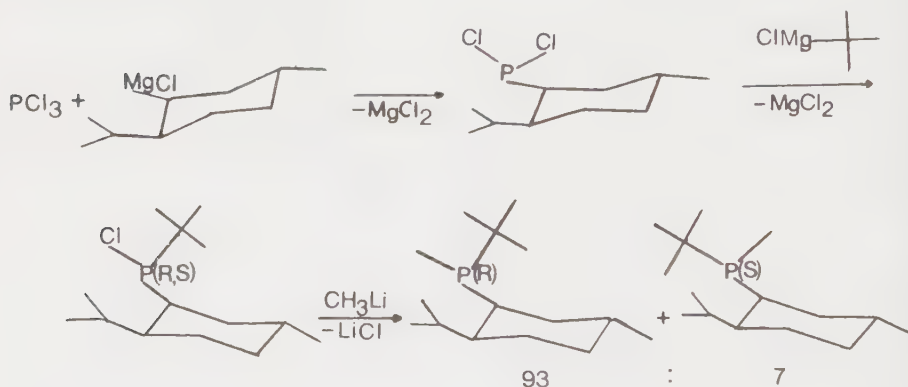
Ähnlich den Schwierigkeiten bei der Racemattrennung von Hornerphosphanen⁶⁹⁾, gelangen viele Trennungen nicht, weil bisher nur Öle erhalten wurden, die das Diastereomerenverhältnis der Ausgangsphosphangemische haben.

Tab. 10: Bisher nicht kristallisierte Addukte

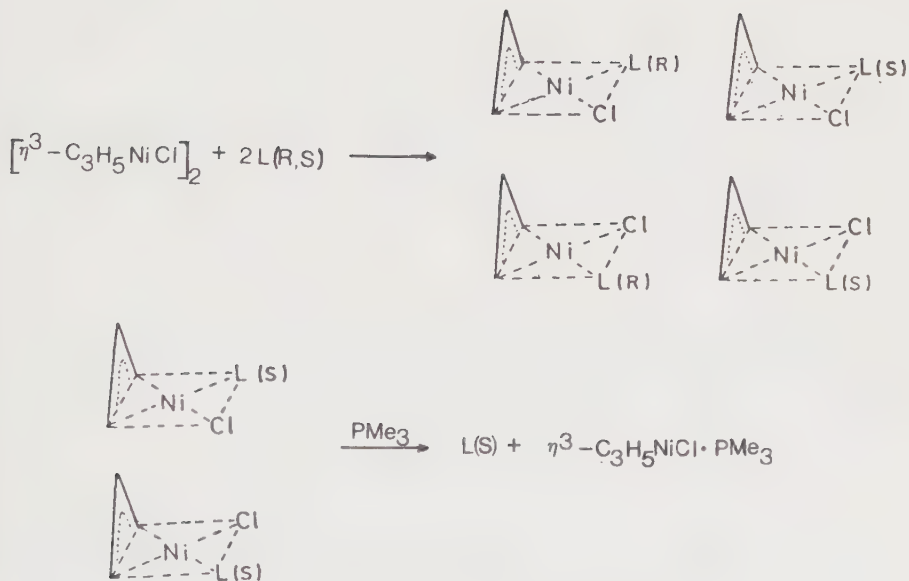
η^3 -Gruppe	Halogen	Phosphan	Diastereomerenverhältnis ^{a)}
Pinenyl	Cl	Menthylmethyl-tert.-butyl	93 : 7
Allyl	Cl	Ethylmenthylmethyl	17 : 83
Allyl	Cl	akt.-Amylmenthylmethyl	93 : 7
Allyl	Cl	akt.-Amylmenthylmethyl	30 : 70
Allyl	Br	akt.-Amylmenthylmethyl	93 : 7
Allyl	Br	akt.-Amylmenthylmethyl	30 : 70
2-Methylallyl	Cl	akt.-Amylmenthylmethyl	93 : 7
Allyl	Cl	iso-Propylmenthylmethyl	83 : 17
Allyl	Cl	iso-Propylmenthylmethyl	27 : 73
Allyl	Br	iso-Propylmenthylmethyl	83 : 17
Allyl	Br	iso-Propylmenthylmethyl	27 : 73
Allyl	Cl	Menthylmethylphenyl	75 : 25

a) bestimmt durch ³¹P-NMR

1. Bei der Synthese von Phosphanen des Typs Menthyl- PR^1R^2 entstehen Mischungen von je zwei Diastereomeren, die sich durch die Konfiguration (R oder S) am Phosphoratom unterscheiden. Das Mischungsverhältnis hängt u. a. von den bei der Synthese eingeführten Substituenten R^1 und R^2 ab. Z. B.:



2. Die diastereomeren Phosphane können auf folgendem Wege getrennt werden: Adduktbildung mit η^3 -Allylnickelhalogeniden bzw. η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid und fraktionierte Kristallisation der Addukte, Verdrängung des Phosphans mit überschüssigem Trimethylphosphan.



(R und S betrifft nur die Konfiguration am Phosphor.)

3. Das Auftreten von zwei Diastereomerenpaaren bei der Adduktbildung resultiert aus der unterschiedlichen Anordnung der η^3 -Allylgruppe. Im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinen dementsprechend 4 Signale und nach der Trennung 2 Signale, die schließlich bei Zusatz von Pyridin als Folge der Dynamisierung der η^3 -Allylgruppe zu einem Signal zusammenfallen.
4. Die absolute Konfiguration des Menthylmethyl-tert.-butylphosphans konnte durch eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse seines Adduktes mit η^3 -Allylnickelchlorid sowie einer detaillierten Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums des freien Phosphans bestimmt werden. Bei der Synthese entsteht somit bevorzugt das R-konfigurierte Phosphan.

5. Bei den Addukten einiger Menthyl- PR^1R^2 -Phosphane an $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl}$ mit sterisch anspruchsvollen Resten R^1 und R^2 lassen sich bei tiefen Temperaturen (-110°C) anhand der ^{13}C -NMR-Spektren unterschiedliche Rotamere nachweisen. Im Falle des η^3 -Allyl-(1R,3R,4S)-menthylmethyl-tert.-butyl-(S)-phosphannickelchlorid lieferten die Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren Hinweise auf die Struktur der Rotameren.
6. Eine gewisse Anzahl von Addukten von diastereomeren Phosphanen des Typs Menthyl- PR^1R^2 an η^3 -Allylnickelhalogeniden konnte bisher nicht zur Kristallisation gebracht werden, so daß die Trennung der Diastereomeren noch nicht möglich war.
7. Bei der Synthese des Ethylmenthylmethylphosphans, ausgehend von Methyldichlorphosphan gelang es nachzuweisen, daß das Menthylmethylchlorphosphan am P-Atom konfigurationsstabil ist, d. h. unter Synthesebedingungen nicht epimerisiert. Bemerkenswerterweise erhält man bei der zweiten Alkylierung mit Ethyllithium ein wesentlich höheres Diastereomerenverhältnis als bei Verwendung von Ethylmagnesiumchlorid.

B Experimenteller Teil
=====

1 Allgemeines und Darstellung der Ausgangsverbindungen

Bis auf das Ausgangsprodukt 1-Chloro-3-methyl-2-buten sind alle Verbindungen gegen Sauerstoff empfindlich. Es wurde deshalb unter Argon als Schutzgas gearbeitet⁹²⁾.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Na/K-Legierung getrocknet, die Allylchloride über CaH_2 .

Das Gemisch aus 1-Chloro-3-methyl-2-buten und 3-Chloro-3-methyl-1-buten wurde nach⁹³⁾ und⁹⁴⁾ synthetisiert. Durch noch vorhandenen Chlor-Wasserstoff trat offensichtlich Isomerisierung zum Hauptprodukt 1-Chloro-3-methyl-2-buten ein⁹⁵⁾ (80 % - ^1H -NMR).

Das Trimethylphosphan wurde aus seinem Hydrochlorid I (Knapsack-AG) bzw. aus Methylchlorphosphan (Knapsack-AG), Methylithium und HCl mittels konzentrierter NaOH freigesetzt, mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend destilliert.

Nickelacetylacetonat (Königswarter und Ebell) wurde durch azeotrope Destillation mit Toluol unter Zusatz von Acetylaceton entwässert.

$\text{Ni}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ⁹⁶⁾ war in reiner Form vorhanden. Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel-(0) wurde nach G. Wilke et. al.⁹⁷⁾ bzw. ⁹⁶⁾ dargestellt; Bis- η^3 -allylnickelchlorid nach B. Bogdanović und G. Wilke⁹⁷⁾ aus $\text{Ni}(1,5\text{-COD})_2$ und Allylchlorid in Ether.

Das Methylphenyl-tert.-butylphosphan wurde von Herrn Dr. Richter zur Verfügung gestellt.

2 Physikalische Messungen

Die IR-Spektren wurden mit den IR-Spektrometern PE 125 und 521 der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

Für alle NMR-Spektren wurde die δ -Skala benutzt. Die Messung der ^{31}P -NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät WP 80 der Firma Bruker, als externer Standard diente 85 % wässrige H_3PO_4 . Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern WP 80 und WH 270 gemessen. Die Mehrzahl der ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 25,2 MHz mit einem Spektrometer XL-100-15A der Firma Varian gemessen. Bei den Spektren mit überlagerten Signalgruppen wurden zusätzliche Messungen bei 15,1 oder 20,1 MHz durchgeführt (Bruker WP 60 bzw. WP 80). Hochfeldmessungen erfolgten mit den Spektrometern WH-270 (^{13}C = 67,8 MHz) und WH 400 (^{13}C = 100,6 MHz) der Firma Bruker. Die angegebenen Verschiebungen (δ -Skala) sind auf TMS (intern) bezogen. Im Falle von Toluold₈-Lösungen wurde das Signal der CD_3 -Gruppe als Referenz genommen und die Verschiebungen auf TMS umgerechnet ($\delta_{\text{TMS}} = -20,43$ ppm bei 30 °C und $\delta_{\text{TMS}} = -20,53$ ppm bei -70 °C).

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit dem Gerät Becker Packard 417 gemacht [25 m Glaskapillarsäure OV 101 (Methylsiliconöl, Ø: 0,25 mm); Detektor FID; Temperaturen: 60 - 260 °C; Trägergas Argon 2,3 bar].

Die Drehwerte wurden mit dem Polarimeter 241 der Firma Perkin Elmer gemessen.

Die Elementaranalysen wurden von der Firma Dornis und Kolbe ausgeführt.

Da sich alle Addukte langsam bei Raumtemperatur zersetzen, wurden sie bei -30 °C aufbewahrt.

3 Darstellung der Phosphane

Die menthyl-substituierten Phosphane (außer Ethylmenthylmethylphosphan, s. B. 9), wurden nach J. Neuffer⁵⁹⁾ synthetisiert. Beim Menthylchlorphosphan konnte die Ausbeute um 20 % durch Verringerung der Konzentration der Grignardlösung und Verlängerung der Zutropfzeit gesteigert werden. Optimale Ergebnisse bei der Substitution des zweiten Chloratoms erzielte ich bei einer Reaktionstemperatur von -60°C bis -65°C .

4 Anmerkung zu den Chromatographieversuchen

Es wurde jeweils ca. 500 mg Addukt eingesetzt und mit Ether, Pentan sowie Ether-Pentan-Gemischen eluiert. Die Säule hatte einen Durchmesser von 20 mm, die Füllhöhe betrug 400 - 600 mm. An Al_2O_3 (Woelm neutral) trat Zersetzung ein, bei Kieselgel (Merck) blieb die Substanz am Start stehen und bei Florisil (Roth) verteilte sich die Substanz ohne erkennbare Trennung über eine sehr breite Zone; abgenommene Fraktionen hatten das Diastereomerenverhältnis der Ausgangssubstanz.

Darstellung von Bis [η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid] 20

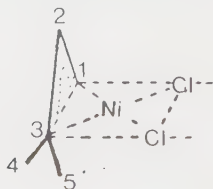
Zu einer Suspension von 53 g (195,8 mMol) Ni(1,5-COD)_2 in 560 ml Toluol wurde bei -30°C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 37 g (353,7 mMol) 1-Chloro-3-methyl-2-buten/3-Chloro-3-methyl-1-buten (20 : 80) in 40 ml Toluol getropft und weitere 20 Stunden gerührt, wobei sich die Lösung langsam tiefrot färbte. Ausgeschiedenes Nickel und nicht umgesetztes Ni(1,5-COD)_2 wurden mit einer D4-Fritte abfiltriert und das Lösungsmittel im ÖV und das 1,5-COD im HV abkondensiert. Das zurückbleibende rotbraune Pulver wurde aus ca. 120 ml Pentan umkristallisiert. Man erhielt rotbraune, stark verwachsene Kristalle.

Ausbeute: 8 g = 35,6 %

Die physikalischen Daten und das IR und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind identisch mit der erstmals von B. Henc⁷⁶⁾ dargestellten Verbindung

20 MHz - $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale (ppm) LM: d_8 -Toluol, Ref.: TMS (extern)

1	2	3	4	5
45,86 (t)	104,17 (d)	82,47 (s)	26,49 (q)	21,01 (q)



6 Darstellung der η^3 -Allylnickelchloridphosphanaddukte
 6.1 η^7 -Allyl-(Menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid
 (100 : 0) 18

Zu einer Lösung von 14,5 g (53,6 mMol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid in 250 ml Ether wurden bei 0°C 23,5 g (GC: 91,2 %; 88,6 mMol) Menthylmethyl-tert.-butylphosphan (Diastereomerenverhältnis 93 : 7) in 50 ml Ether getropft und anschließend 2,5 Stunden weitergerührt. Es wurde nun bei 0 °C durch eine D4-Kühlmantelfritte filtriert und der Rückstand (7,4 g) aus 125 ml Ether umkristallisiert. Man erhielt 4,7 g rotbraune Kristalle. Das Filtrat wurde auf 60 ml eingengt und 48 Stunden auf -30 °C gekühlt. Der orangefarbene Feststoff wurde durch Abhebern von der überstehenden Lösung befreit, zweimal mit 50 ml Pentan gewaschen und am HV getrocknet, Auswaage: 18,4 g.

Ausbeute: 23,1 g = 63,1 %

$C_{18}H_{36}PNiCl$ (377,2)

Gef.: Ni 15,57 P 8,28 Cl 9,41 C 57,52 H 9,19

Ber.: 15,56 8,22 9,41 57,26 9,54

32-MHz-³¹P-NMR-Spektren

a) Gerätetemperatur

LM: Benzol-d₆

$$\delta = 23,7 \text{ ppm}$$

$$= 24,0 \text{ ppm}$$

b) LM: Toluol-d₈

T (°C)	δ (ppm)			
+30	23,9	23,7		
-30	22,6	22,4		
-60	22,3	22,2		
-80	22,1			
-90	23,8	20,9	18,7	
-95	24,9	20,3	17,9	
-100	26,0	25,0	20,1	17,8
-105	26,1	24,9	20,1	17,7

IR-Spektrum:

Die IR-Spektren sind wenig charakteristisch. Sie setzen sich additiv aus dem Bis-³ η -allylnickelchlorid und dem Phosphanspektrum zusammen, nur die Allylbande ist etwas verschoben.

$$\eta^3\text{-Allyl: } \nu = 1505 \text{ cm}^{-1}$$

270 MHz- Die Spektren der Menthylphosphan- enthaltenden

^1H -NMR-Spektrum: Addukte waren so komplex, daß eine Zuordnung nicht gelang.

^{13}C -NMR-Spektrum: s. A 7. (S. 65 ff)

6.2 η^3 -Allyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid
(O : 100) 19

Es wurde analog 5.1 verfahren. Als Lösungsmittel wurde jedoch Pentan eingesetzt und bei -15°C gearbeitet.

Ansatz: 17,2 g (63,6 mMol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid
in 200 ml Pentan
29,7 g (109,8 mMol; GC 89,5 %) Menthylmethyl-tert.-Butylphosphan in 40 ml Pentan
(Diastereomerenverhältnis 17 : 83)

Ausbeute: 15 g = 36,2 % braune Kristalle
(durch Umkristallisation des Frittenrückstandes aus Ether bei -30°C gewonnen)

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{P}\text{NiCl}$ (377,2)

Gef.: Ni 15,45 P 8,21 Cl 9,26 C 57,40 H 9,65

Ber.: 15,56 8,22 9,41 57,26 9,54

32-MHz-³¹P-NMR-Spektrum

LM: Toluol-d₈ (s. a. Abs. 3.5.1 und 6.1)

T (°C)	δ (ppm)			
0	20,3	19,2	(Integral: 56 : 44)	
-30	19,5	18,4		
-45	18,2	17,1		
-60	25,3	17,8	16,3	
-80	26,1	25,1	17,8	16,3
	17 %		83 %	

IR-Spektrum: identisch mit 6.1

¹H-NMR-Spektrum: s. 6.1

¹³C-NMR-Spektren: s. A 7 (s. S. 65 ff und 68 ff)

6.3 η³-1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)-nickelchlorid (99 : 1) 21

Durchführung analog 6.1

Ansatz: 15,6 g (47,8 mmol) Bis-η³-1,1'-Dimethylallylnickelchlorid in 200 ml Ether
 23,0 g (86,7 mmol; GC 91,2 %) Menthylmethyl-tert.-butylphosphan in 20 ml Ether
 (Diastereomerenverhältnis 93 : 7)

Ausbeute: 27,3 g = 77,6 % braunrote Kristalle

(aus dem Filtrat gewonnen)

$C_{20}H_{41}PNiCl$ (405,5)

Gef.: Ni 14,51 P 7,66 Cl 8,60 C 59,36 H 9,76

Ber.: 14,48 7,65 8,76 59,22 9,86

32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektren:

LM: Toluol- d_8 (s. a. Abs. 3.5.2 und 6.1)

T (°C)	δ (ppm)		
+30	28,9	29,4	
+10	28,5	28,8	
0	28,3	28,6	
-10	28,2	28,3	
-20	28,0		
-30	27,9	27,8	
-40	27,7	27,5	
-50	27,6	27,3	
-71	27,5	26,9	
-81	27,4	26,8	
-90	28,6	26,6	
-100	29,9	26,3	25,6

IR-Spektrum: s. 6.1

η^3 -Allyl $\nu = 1535 \text{ cm}^{-1}, 3060 \text{ cm}^{-1}$

1H -NMR-Spektrum: s. 6.1

^{13}C -NMR-Spektrum: s. Abs. A 7 (s. S. 60 ff)

6.4 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(menthylmethyl-tert.-butylphosphan)-
nickelchlorid (0 : 100) 22

Durchführung analog 6.1

Ansatz: 13,3 g (37,7 mMol) Bis- η^3 -1,1'-dimethylallylnickel-
chlorid in 180 ml Ether
18,1 g (67 mMol; GC 89,5 %) Menthylmethyl-tert.-butyl-
phosphan in 20 ml Ether
Diastereomerenverhältnis 17 : 83)

Ausbeute: 14,4 g = 53,3 % braune Kristalle
(aus dem Filtrat isoliert)

$C_{20}H_{41}PNiCl$ (405,5)

Gef.: Ni 14,46 P 7,64 Cl 8,65 C 59,29 H 9,71

Ber.: 14,48 7,65 8,76 59,22 9,86

32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektren:

LM: Toluol- d_8

T (°C)	δ (ppm)	
+30	23,8	24,4
+10	23,4	23,7
0	23,2	23,5
-20	22,8	
-40	22,4	22,1
-60	21,9	20,8
-80	21,7	20,8
-105	21,6	20,9

IR-Spektrum: s. 6.1
 η^3 -Allyl $\nu = 1530 \text{ cm}^{-1}, 3060 \text{ cm}^{-1}$
 ^1H -NMR-Spektrum: s. 6.1
 ^{13}C -NMR-Spektrum: s. A 7 (s. S. 60 ff)

6.5 η^3 -Allyl(Ethylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid (97 : 3)

Durchführung analog 6.1

Ansatz: 7,0 g (25,9 mMol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid in 200 ml
Ether
9,3 g (43,5 mMol; GC 82,7 %) Ethylmenthylmethylphosphan
in 30 ml Ether
(Diastereomerenverhältnis 83 : 17)
Ausbeute: 7,7 g = 50,7% gelbes Pulver
(aus dem Filtrat isoliert und aus 50 ml Ether-Pentan
1 : 5 umkristallisiert (-78 °C))

Gef.: Ni 16,85 P 8,93 Cl 10,06 C 54,92 H 9,16
Ber.: 16,81 8,87 10,17 54,98 9,16

32-MHz- ^{31}P -NMR-Spektrum:

LM-Toluol- d_8 Gerätetemperatur
 $\delta = 7,8 \text{ ppm}$ (auch bei tiefen Temperaturen
keine Aufspaltung)

IR-Spektrum: s. 6.1
 η^3 -Allyl $\nu = 1505 \text{ cm}^{-1}$

6.6 η^3 -Allyl(Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid

Durchführung s. 6.1

Ansatz: 9 g (33,3 mMol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid
in 100 ml Ether
15,2 g (59,4 mMol; GC 80,3 %) Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan in 20 ml Ether
(Diastereomerenverhältnis 84 : 16)

Aufarbeitung: Fraktionierte Fällung aus Ether-Pentan-Gemischen
(1 : 20) bei -70 °C. Die Fraktionen können als Öle
anfallen, was bei der letzten Fraktion immer der
Fall war.

Ausbeute: 6,9 g = 29,7 % braunes Öl

Analyse: Eine analytisch reine Probe konnte nicht hergestellt werden

32.MHz- ^{31}P -Spektrum: LM Toluol
40 °C
 $\delta = 39,2 \text{ ppm}$ (97 %)
= 36,5 ppm (3 %) (+ 8 % Verunreinigungen)

IR-Spektrum: s. 6.1
 η^3 -Allyl $\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$, 1500 cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum: s. 6.1

6.7 η^3 -Allyl(Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid

Durchführung s. 6.1

Ansatz: 8,2 g (30,3 mMol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid
in 180 ml Ether
10,8 g (42,2 mMol; GC 80,3 %) Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan in 20 ml Ether
(Diastereomerenverhältnis 25 : 75)

Aufarbeitung: s. 6.6 (Ether-Pentan jedoch 1 : 8)

Ausbeute: 3,5 g = 21,2 % braunes Öl

Analyse: s. 6.6

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: LM Toluol- d_8
40 °C
 $\delta = 36,3 \text{ ppm}$
= 36,5 ppm 5 %
= 39,1 95 %
(+ 11 % weitere Verunreinigungen)

IR-Spektrum: s. 6.1
 η^3 -Allyl war nicht nachzuweisen
(es wurde in deuteriertem Tetrahydrofuran gemessen)

^1H -NMR-Spektrum: s. 6.1

6.2 η^3 -Allyl(cyclohexylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid
(100 : 0) (23)

Durchführung analog 6.1

Ansatz: 14,7 g (54,3 mMol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid
in 200 ml Ether
26,4 g (98,5 mMol, ^{31}P -NMR 97 %) Cyclohexylmenthyl-
methylphosphan in 20 ml Ether
(Diastereomerenverhältnis 90 : 10)

Ausbeute: 23,1 g = 58,2 % orangefarbener Feststoff

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{P}\text{NiCl}$

Gef.: Ni 14,65 P 7,61 Cl 8,64

Ber.: 14,56 7,69 8,80

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: LM: Toluol- d_8

T °C	δ (ppm)		
40	14,6		
-30	14,3	14,2	
-50	14,1	(sehr breit)	
-80	19,3	12,9	12,2
-100	19,4	13,1	12,3

IR-Spektrum: s. 6.1

η^3 -Allyl $\nu = 1495 \text{ cm}^{-1}$

^1H -NMR-Spektrum: s. 6.1

6.9 η^3 Allyl(cyclohexylmenthylmethylphosphan)nickelchlorid
(10 : 90)

Durchführung s. 6.1

Ansatz: 3,9 g (14,5 mmol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid
in 60 ml Ether
7,6 g (28,8 mmol; ^{31}P -NMR: 97 %) Cyclohexylmenthyl-
methylphosphan in 20 ml Ether
(Diastereomerenverhältnis 26 : 74)

Ausbeute: 3,7 g = 47,9 % rotbraunes Öl

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: LM: Toluol
40 °C
 δ = 14,6 ppm (10 %)
= 9,0 ppm }
= 8,9 ppm } (90 %)

IR-Spektrum: s. 6.1

^1H -NMR-Spektrum: s. 6.1

6.10 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(iso-propylmenthylmethylphosphan)-
nickelchlorid (100 : 0)

Ansatz: 9,9 g (60,6 mMol) Bis- η^3 -1,1'-dimethylallylnickel-
chlorid in 250 ml Ether
13,1 g (57,5 mMol) iso-Propylmenthylmethylphosphan
in 20 ml Ether
(Diastereomerenverhältnis (83 : 17))

Ausbeute: 10,9 g = 48,5 % braune Kristalle
(aus 200 ml Ether-Pentan 1 : 15, -78 °C)

$C_{15}H_{28}PNiCl$ (391,2)

Gef.: Ni 14,88 P 7,96 Cl 9,38

Ber.: 15,00 7,92 9,46

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: LM: Toluol- d_8 (s. 6.1)
40 °C
 $\delta = 23,7$ ppm (45 %)
= 24,2 ppm (55 %)

IR-Spektrum: s. 6.1
 η^3 -Allyl $\nu = 1505$ cm $^{-1}$

1H -NMR-Spektrum: s. 6.1

7 Freisetzung der Phosphane

7.1 Allgemeine Durchführung

Die Addukte wurden in Ether bzw. Pentan gelöst und mit dem ca. 5- bis 8-fachen Überschuß an Trimethylphosphan bei 0 °C Badtemperatur versetzt. Es fiel sofort ein farbiger Niederschlag aus. Nach mehrstündigem Rühren filtrierte man letzteren ab und kondensierte im ÖV das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylphosphan ab. Der ölige, gelbe Rückstand wurde in wenig Pentan aufgenommen und an Al_2O_3 chromatographiert (Säule), um das $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ (gelbe Phase) abzutrennen.

7.2 (-)-(R)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan aus 6.1

Ansatz: 17,8 g (47,12 mMol) Addukt in 180 ml Ether

25,2 g (331,58 mMol) $\text{P}(\text{Me})_3$ in 20 ml Ether

Ausbeute: a) 10,6 g = 92,8 % Menthylmethyl-tert.-butylphosphan

b) 15,5 g orangefarbener Rückstand

32-MHz-Spektrum: a) Phosphan

LM: Benzol- d_6

Gerätetemperatur

$\delta = -18,3 \text{ ppm}$ (99 %)

$\left. \begin{array}{l} = -15,4 \text{ ppm} \\ = -14,9 \text{ ppm} \end{array} \right\} (<1 \text{ %})$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -54,7^\circ$ (C 7,97, Benzol)

b) Rückstand

LM: CDCl_3

Gerätetemperatur

δ (ppm): 39,2; 34,1; 33,9; 26,4; 14,5; -15,0

IR-Spektrum von b): η^3 -Allyl $\nu = 1465 \text{ cm}^{-1}$, 3050 cm^{-1}

Analyse des Rückstandes:

Gef.: Ni 15,33 P 25,28 Cl 9,54 C 34,80 H 8,63

7.3 (-)-(R)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan aus 6.3

Ansatz: 19,7 g (48,55 mmol) Addukt in 180 ml Ether
25,2 g (331,58 mmol) $\text{P}(\text{Me})_3$ in 20 ml Ether

Ausbeute: a) 13 g gelbes Öl
b) 8,1 g blauer Rückstand

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: a) Phosphan

LM: Benzol- d_6

externer Standard H_3PO_4

Gerätetemperatur

$$\left. \begin{array}{l} \delta = -14,9 \text{ ppm} \\ = -15,4 \text{ ppm} \\ = -18,3 \text{ ppm} \end{array} \right\} < 1 \%$$

Es gelang nicht das $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$ vollständig abzutrennen. Bei Verwendung sehr langer Säulen treten große Verluste an Phosphan durch Absorption auf.

b) Rückstand

LM: CDCl_3

δ (ppm): 38,5; 37,3; 34,0; 33,8; 33,7; 28,6; 27,8; 18,5; 9,8

IR-Spektrum von b): kein Allyl nachweisbar

Analyse von b):

Gef.: Ni 16,22 P 25,86 Cl 19,84 C 30,11 H 7,80

7.4 (-)-(S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan aus 6.2

Ansatz: 13,2 g (43,99 mMol) Addukt in 200 ml Ether

13,6 g (178,94 mMol) $\text{P}(\text{Me})_3$ in 20 ml Ether

Ausbeute: a) 5,6 g = 66,1 % (3 x chromatographiert) Menthyl-
methyl-tert.-butylphosphan

b) 13,1 g orangefarbener Rückstand

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: a) Phosphan

LM: Benzol- d_6

externer Standard H_3PO_4

Gerätetemperatur

δ = -15,4 ppm

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = -124,3° (C 5,82; Benzol)

b) Rückstand:

LM: CDCl_3

Gerätetemperatur

δ (ppm): 39,4; 34,0; 33,9; 26,4; 14,3; -15,1

IR-Spektrum von b): Spur Allyl

Analyse von b):

Gef.: Ni 12,47 P 24,22 Cl 10,17 C 42,00 H 9,98

7.5 (-)-(S)-Menthylmethyl-tert.-butylphosphan aus 6.4

Ansatz: 10,5 g (25,9 mMol) Addukt in 200 ml Ether
13,8 g (181,6 mMol) PMe_3 in 20 ml Ether

Ausbeute: a) 2,1 g = 33,5 % Menthylmethyl-tert.-butylphosphan
(3 x an Al_2O_3 chromatographiert)
b) 4,5 g blauvioletter Rückstand

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: a) Phosphan
LM: Benzol- d_6
externer Standard H_3PO_4
Gerätetemperatur
 $\delta = -15,3$ ppm
 $[\alpha]_D^{20} = -124,8^\circ$ (C 7,31; Benzol)

b) Rückstand

LM: CDCl_3

$\delta(\text{ppm})$: 38,4; 33,7; 34,2; 43,1; 33,9; 33,3; 33,1; 14,4; -14,6

IR-Spektrum von b) Allyl nicht nachweisbar

Analyse des Rückstandes:

Gef.: Ni 16,27 P 26,05 Cl 19,75 C 30,08 H 7,84

7.6 Ethylmenthylmethylphosphan aus 6.5

Ansatz: 4,4 g (12,6 mMol) Addukt in 100 ml Pentan
6,4 ml (63,0 mMol) PMe_3 in 20 ml Pentan

Ausbeute: a) 1,5 g = 55,6 % Ethylmenthylmethylphosphan
b) 4,3 g rot-orange Rückstand

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: a)

LM: Toluol- d_8

Gerätetemperatur

$\delta = 37,5 \text{ ppm (97 \%)}$

$= 37,8 \text{ ppm (3 \%)}$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -129^\circ \text{ (C 7,88; Benzol)}$

IR-Spektrum von b): $\eta^3\text{-Allyl } \nu = 3050 \text{ cm}^{-1}, 1465 \text{ cm}^{-1}$

Analyse von b):

Gef.: Ni 14,3 P 24,68 Cl 9,36

7.7 Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan aus 6.6

Ansatz: 6,1 g (16,7 mMol) Addukt in 50 ml Pentan
8,5 ml (83,5 mMol) PMe_3 in 10 ml Pentan

Ausbeute: a) 2,4 g = 56,1 % Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan
b) 3,4 g orangefarbener Rückstand

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: a)

LM: Toluol- d_8

Gerätetemperatur

$\delta = 1,3 \text{ ppm (2 \%)}$
 $= -1,5 \text{ ppm (98 \%)}$
(Verunreinigungen 3 %)
 $[\alpha]_D^{20} = -89,9^\circ \text{ (C 6,81; Benzol)}$

IR-Spektrum von b): η^3 -Allyl $\nu = 1495 \text{ cm}^{-1}$

Analyse von b):

Gef.: Ni 19,3 P 20,70 Cl 11,99

7.8 Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan aus 6.7

Ansatz: 3,0 g (8,2 mMol) Addukt in 50 ml Pentan
3,9 ml (41,1 mMol) PMe_3 in 10 ml Pentan

Ausbeute: a) 1,2 g = 57,2 % Ethylmenthyl-tert.-butylphosphan
b) 1,8 g rot-orange Rückstand

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: a)

LM: Toluol- d_8

Gerätetemperatur

$\delta = 1,7 \text{ ppm (4 \%)}$

$= -1,1 \text{ ppm (96 \%)}$

(ca. 5 % andere Verunreinigungen)

$[\alpha]_D^{20} = -91,8^\circ \text{ (C 7,54; Benzol)}$

IR-Spektrum von b): η^3 -Allyl $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}, 1470 \text{ cm}^{-1}$

Analyse von b)

Gef.: Ni 17,4 P 19,50 Cl 14,79

7.9 Cyclohexylmenthylmethylphosphan aus 6.8

Ansatz: 4,1 g (10,1 mMol) Addukt in 80 ml Pentan
 5,1 ml (50,7 mMol) PMe_3 in 10 ml Pentan

Ausbeute: a) 1,0 g = 36,9 % Cyclohexylmenthylmethylphosphan
 b) 3,7 g rot-oranger Rückstand

32-MHz- ^{31}P -Spektrum: a)

LM: Toluol- d_8

Gerätetemperatur

δ = -32,2 ppm

$[\alpha]_D^{20}$ = -76,8° (C 7,72; Benzol)

IR-Spektrum von b): η^3 -Allyl ν = 3050 cm^{-1} , 1465 cm^{-1}

Analyse von b):

Gef.: Ni 15,2 P 22,90 Cl 13,11

8. η^3 -Allyl(methylphenyl-tert.-butylphosphan)nickelchlorid

11,4 g (63,3 mMol, GC 96 %) Methylphenyl-tert.-butylphosphan wurden in 40 ml Ether gelöst und innerhalb von 2 1/2 Stunden bei 0 °C Badtemperatur zu einer Lösung von 8,5 g (31,4 mMol) Bis- η^3 -allylnickelchlorid in 100 ml Ether getropft. Es fiel sofort orangefarbener Festkörper aus, der nach 3stündigem Rühren mittels einer D4-Kühlmantelfritte bei 0 °C isoliert wurde. Es wurde aus Ether-Pentan umkristallisiert. Man erhielt 13,1 g feiner orangebrauner Nadeln (66,2 % Ausbeute) (Rohprodukt 15,8 g).

$C_{11}H_{27}PnCl$ (31^F,?)

Gef.: Ni 18,54 P 9,82 Cl 11,21 C 53,33 H 7,02

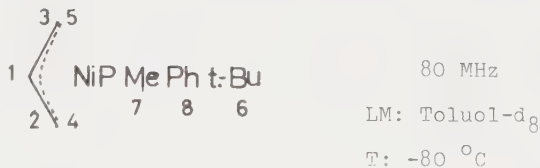
Ber.: 18,62 9,83 11,26 53,30 6,98

32-MHz-³¹P-Spektrum: LM: Toluol-d₈
40 °C δ = 16,8 ppm

-80 °C δ = 15,1 ppm

IR-Spektrum: s. 5.1
 η^3 -Allyl $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$

¹H-NMR-Spektrum: (Durch Austausch (syn-anti) wenig strukturiert)



Protonenart:	1	2	3	4	5	6	7	8
δ (ppm):	4,83	4,23	3,23	1,9	1,55	1,14	0,9	7,58

Kopplungskonstanten (in Hz): $J_{P,6} = 14$; $J_{F,7} = 7$

9 η^3 -1,1'-Dimethylallyl(dimethylphenylphosphan)nickelchlorid

Die Durchführung erfolgte analog 8. Das Addukt fiel jedoch nicht während der Reaktion aus und wurde aus dem Filtrat isoliert.

Ansatz: 4,5 g (27,6 mMol), Bis- η^3 -1,1'-Dimethylallylnickelchlorid in 100 ml Ether
10,1 g (26,2 mMol; ^{31}P -NMR 95 %) Dimethylphenylphosphan in 70 ml Ether

Ausbeute: 5,7 g = 39,6 %

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{PNiCl}$ (549,2)

Gef.: Ni 10,73 P 5,66 Cl 6,37 C 67,73 H 9,45

Ber.: 10,69 5,64 6,46 67,73 9,47

$^{32}\text{-MHz-}^{31}\text{P}$ -Spektrum: LM: Toluol- d_8
40 °C δ = 26,2 ppm (23 %)
= 30,2 ppm (77 %)

-80 °C δ = 25,6 ppm
= 29,3 ppm

IR-Spektrum: s. 6.1
 η^3 -Allyl ν = 1520 cm^{-1}

^1H -NMR-Spektrum: s. 6.1

10 Darstellung von Ethylmenthylmethylphosphan

10.1 Menthylmethylchlorphosphan (26)

Zu einer Lösung von 91,8 g (784 mMol, GC 99 %) Methyldichlorphosphan in 1 l THF tropft man bei -62°C bis -67°C innerhalb von 8 Stunden 630 ml (784 mMol) einer etherischen Menthylmagnesiumchloridlösung zu und rührt 14 Stunden bei -78°C weiter. Binnen 10 Stunden wurde auf Raumtemperatur erwärmt, das ausgefallene Magnesiumchlorid mit einer D4-Fritte abfiltriert und zweimal mit 60 ml Ether gewaschen. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand am HV destilliert.

Ausbeute: 122 g = 70,5 %

GC: 78,2 %

Die physikalischen Daten sind mit der von J. Neuffer⁵⁹⁾ erstmals dargestellten Verbindung identisch.

10.2 Ethylmenthylmethylphosphan

Zu 37,1 g (168 mMol, GC 78,2 %) Menthylmethylchlorphosphan (10.1) in 600 ml Ether wurden innerhalb von 4 1/2 Stunden bei -40°C 185 ml (180 mMol) einer etherischen Ethyllithiumlösung getropft und 12 Stunden weitergerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch auf $+15^{\circ}\text{C}$ erwärmte. Das ausgefallene LiCl und überschüssiger Grignard wurden mit 100 ml einer 12 % Ammoniumchloridlösung gelöst bzw. zersetzt, die organische Phase abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Na_2SO_4 und Abkondensieren des Lösungsmittels wurde

das zurückgebliebene Öl am HV destilliert.

Ausbeute: 7,9 g = 22 %

GC: 80,1 %

Diastereomerenverhältnis: 17 : 83

10.2.1 Ethylmenthylmethylphosphan

Reaktionsführung analog zu 10.2, jedoch bei -5 °C

Ansatz: 20,3 g (92 mMol) Menthylmethylchlorphosphan (10.1)
in 250 ml Ether
52 ml (48,8 mMol) etherische Äthylmagnesiumchlorid-
lösung

Ausbeute: 13,1 g = 66,5 %

GC: 85 %

Diastereomerenverhältnis: 30 : 70

Zu den physikalischen Daten siehe 10.1

Literaturverzeichnis

- 1) G. W. Parshall
J. Mol. Cat. 4, 243 (1978)
- 2) W. Reppe und W. J. Schweckendiek
Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948)
- 3) W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller und G. Wilke
Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969);
G. Wilke et. al.
Angew. Chem. 75, 10 (1963)
- 4) P. W. Jolly und G. Wilke
The organic chemistry of Nickel
Academic Press, New York und London (1974)
- 5) C. A. Tolman
Chem. Rev. 77, 313 (1977)
- 6) M. K. Kabachnik
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 110, 393 (1956);
Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect. 110, 577 (1956)
- 7) G. M. Bodner
Inorg. Chem. 14, 1932 (1973)
- 8) A. Immirzi und A. Musco
Inorg. Chem. Acta 25, L 41 (1977)
- 9) H. C. Clark
Israel J. Chem. 15, 210 (1977)
- 10) C. A. Tolman, P. W. Reutter und W. C. Seidel
J. Organomet. Chem. 117, C 30 (1976)

- 11) L. E. Manzer und C. A. Tolman
J. Amer. Chem. Soc. 97, 1955 (1975)
- 12) L. W. Gosser, C. A. Tolman und W. C. Seidel
ibid 96, 53 (1974)
- 13) M. W. Anker, W. Kuran, A. Musco und A. Silvani
J. C. S. Chem. Comm. 938 (1973);
W. Kuran und A. Musco
Inorg. Chem. Acta 12, 187 (1975);
B. E. Mann und A. Musco
J. Chem. Soc. Dalton 1673 (1975)
- 14) C. A. Tolman
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2956 (1970)
- 15) Y. Nakamura, K. I. Maruja und T. Mizoroki
J. Organomet. Chem. 104, C5 (1976)
- 16) H. Schenkluhn, W. Scheidt, B. Weimann und M. Zähres
Angew. Chem. 91, 429 (1979)
- 17) E. R. Tucci
Ind. Eng. Chem. Res. Dev. 9, 516 (1970)
- 18) B. Bogdanović
Adv. Organomet. Chem. 17, 105 (1979)
- 19) L. Pasteur
Ann. Chim. Phys. 24, 442 (1848)
- 20) K. Harada
Nature (London) 206, 1354 (1965)
- 21) E. Lederer und M. Lederer
The Separation of Stereoisomeres in Chromatography
2. Auflage, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam (1957)

- 22) D. Berrer und A. Lüttinghaus
Tetr. Lett. 10, (1959)
- 23) J. A. Bel
C. r. 89, 312 (1897)
- 24) E. Braun und W. Kuhn
Naturw. 17, 227 (1929)
- 25) J. D. Morrison und H. S. Mosher
Asymmetric Organic Reactions
Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1971)
- 26) E. L. Eliel
Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen
Verlag Chemie, Weinheim (1956)
- 27) S. Akabori, Y. Fujii, Y. Izumi und S. Sakurai
Nature 178, 323 (1956);
S. Akabori et. al.
J. Chem. Soc. Jap. 77, 1374 (1956);
S. Akabori et. al.
ibid 78, 886 (1957)
- 28) R. D. Gillard, J. A. Osborn, P. B. Stockwell und G. Wilkinson
Proc. Chem. Soc. 284 (1964);
Wilkinson et. al.
J. C. S. Chem. Comm. 131 (1965);
Wilkinson et. al.
J. Chem. Soc. A 1711 (1966);
Wilkinson et. al.
ibid 1054 (1968)
- 29) P. Beck, L. Hoffmann, L. Horner, A. Mentrup, A. Rapi und
H. Winkler
Tetr. Lett. 161 (1961)

- 30) T. P. Dang und H. B. Kagan
J. C. S. Chem. Comm. 481 (1971)
- 31) I. Ojima et. al.
J. Org. Chem. 43, 3444 (1978)
- 32) J. K. Stille et. al.
J. Amer. Chem. Soc. 100, 264, 268 (1978)
- 33) G. Descotes
J. Organomet. Chem. 150, C 14 (1978)
- 34) W. F. Masler, J. D. Morrison und M. K. Neuberg
Adv. Catal. 25, 81, Wiley, N. Y. (1976)
- 35) M. Kumada et. al
Tetr. Lett. 3451 (1976)
- 36) W. S. Knowles und M. J. Sabacky
J. C. S. Chem. Comm. 1445 (1968)
- 37) W. S. Knowles et. al
ibid 10 (1972)
- 38) W. S. Knowles et. al
J. Amer. Chem. Soc. 97, 2567 (1975)
- 39) W. S. Knowles et. al
ibid 99, 5946 (1976)
- 40) B. Bosnich und M. D. Fryzuk
ibid 100, 5491 (1978)
- 41) H. Büthe, L. Horner und H. Siegel
Angew. Chem. 80, 1034 (1968)

- 42) A. M. Aquiar, R. E. Barnett, C. J. Morrow, J. D. Morrison
und C. Phillips
J. Amer. Chem. Soc. 93, 1301 (1971)
- 43) H. B. Kagan et. al.
ibid 94, 6429 (1972)
- 44) T. Hayashi, M. Kumada und K. Yamamoto
ibid 93, 5301 (1971)
- 45) T. P. Dang, W. Dumont, H. B. Kagan und L. Poulin,
ibid 95, 8295 (1973)
- 46) R. J. P. Corriu und J. J. E. Moreau
J. Organomet. Chem. 85, 19 (1975)
- 47) J. Ojima und T. Kogure
Tetr. Lett. 1889 (1974)
- 48) C. Botteghi, G. Lonsiglio, P. Pino und L. Salomon
Angew. Chem. 85, 663 (1973)
- 49) G. Lonsiglio und P. Pino
Helv. Chem. Acta 59, 642 (1976)
- 50) T. A. Mitsudo, M. Tanaka, Y. Takegami, Y. Watanabe und
K. Yamamoto
Chem. Lett. 483 (1972)
- 51) M. Kumada et. al.
J. Amer. Chem. Soc. 98, 3718 (1976)
- 52) P. E. Strege und E. M. Trost
ibid 99, 1649 (1977)
- 53) B. Bogdanović, B. Henc, H. G. Karmann, B. Meister, G. Nüssel,
D. Walter und G. Wilke
Ind. Eng. Chem. 62, 34 (1970)

- 54) B. Henc
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1971)
- 55) B. Bogdanović, B. Henc, B. Meister, H. Pauling und G. Wilke
Angew. Chem. 84, 1070 (1972)
- 56) B. Meister
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1971)
- 57) B. Bogdanović, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling und G. Wilke
Angew. Chem. 85, 1013 (1973)
- 58) A. Lösler
Dissertation Ruhr-Universität Bochum (1973)
- 59) J. Neuffer und G. Wilke
Angew. Chem., in Vorb.;
J. Neuffer
unveröffentlicht
- 60) H. Brunner, J. Doppelberger, P. Dreischl und T. Möllenberg
J. Organomet. Chem. 139, 223 (1977)
- 61) H. Brunner, M. Muschiol und W. Nowak
Z. Naturforsch. 336, 407 (1978)
- 62) H. Brunner und J. Doppelberger
Chem. Ber. 111, 673 (1979)
- 63) C. A. vander Werf, E. McEwen und K. T. Kumli
J. Amer. Chem. Soc. 81, 248 (1958)
- 64) J. Chickos, R. Lewis, O. Korpium und M. Mislow
ibid 90, 4842 (1968)
- 65) G. Wittig, H. Braun und H. J. Cristau
Liebigs Ann. Chem. 751, 17 (1971)

- 66) S. Otsuka, N. Nakamura, T. Kano und K. Tani
J. Amer. Chem. Soc. 93, 4301 (1971);
S. Otsuka et. al.
ibid 99, 7876 (1977)
- 67) J. Fujita, K. Kashiwabara und I. Kinoshita
Chem. Lett. 673 (1978)
- 68) H. Chan
Chem. Comm. 895 (1968)
- 69) O. Behrens
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1973)
- 70) K. Mislow
Transact. N. Y. Acad. Sci. 35, 227 (1973)
- 71) H. Schenkluhn
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (1971)
- 72) D. Walter
Dissertation, TH Aachen (1965)
- 73) R. F. Heck, J. W. Chien und D. S. Breslow
Chem. and Ind. 986 (1961)
- 74) R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog
Angew. Chem. 78, 413 (1966)
- 75) I. W. Ramsay, D. Rogers
Acta cryst. 5, 268 (1952)
- 76) B. Henc, R. Mynott und G. Wilke
unveröffentlicht
- 77) Y. Dartiguenave, A. Gleizes, C. Saint-Joly, J. Galy, P.
Meier und A. E. Merbach
Inorg. Chem. 17, 3503 (1978)

- 78) C. Krüger und R. Goddard
unveröffentlicht
- 79) C. Krüger
Chem. Ber. 109, 3574 (1976)
- 80) B. L. Barnett und C. Krüger
J. Organomet. Chem. 77, 407 (1974)
- 81) C. Krüger und P. J. Roberts
Cryst. Struct. Comm. 3, 707 (1974)
- 82) P. W. Jolly und R. Mynott
unveröffentlicht
- 83) B. E. Mann, R. Pietropaolo und B. L. Shaw
J. C. S. Chem. Comm. 790 (1971)
- 84) B. Henc
Privatmitteilung
- 85) R. Mynott und J. Neuffer
unveröffentlicht
- 86) J. Jautelat, J. B. Grutzner und J. D. Roberts
Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 65, 288 (1970)
- 87) A. M. Aguiar, C. J. Morrow, J. D. Morrison, R. E. Burnett,
W. F. Masler und N. S. Bhacca
J. Org. Chem. Soc. 41, 1545 (1976)
- 88) G. A. Gray und S. E. Gremer
J. C. S. Chem. Comm. 367 (1972)
- 89) J. J. Breen, S. I. Featherman, L. D. Quin und R. C. Stocks
J. C. S. Chem. Comm. 657 (1972)

- 90) H. Günther
NMR-Spektroskopie, S. 290
G. Thieme Verlag, Stuttgart (1973)
- 91) R. R. Ernst, R. Freeman, Bo. Gestblom und T. R. Lusebrink
Mol. Phys. 13, 283 (1967)
- 92) H. Mutzger und F. Müller
Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie
4. Auflage, Bd. I, II (1959)
- 93) A. J. Ultee
J. Chem. Soc. 530 (1948)
- 94) R. M. Magid, E. C. Nieh und R. D. Gandour
J. Org. Chem. 36, 2099 (1971)
- 95) W. J. Jones und H. W. T. Chorley
J. Chem. Soc. 832 (1946)
- 96) W. Eisenbach und G. Wilke
unveröffentlicht
- 97) B. Bogdanović, U. Körner und G. Wilke
Liebigs. Ann. Chem. 699, 1 (1966)

Lebenslauf

20.08.1949	Geboren in Peine als Sohn des Bauingenieurs Heinrich Brandes und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Ernst
1956 - 1960	Besuch der Grundschule in Sievershausen/Lehrte
1960 - 1968	Besuch der Realschule in Ilsede
1966 - 1968	Besuch des Gymnasiums in Ilsede
1968 - 1970	Wehrdienst
Ss 1970	Beginn des Chemiestudiums an der TU Clausthal
SS 1972	Diplomchemikervorprüfung
1974	Anfertigung einer Diplomarbeit bei Prof. K.-D. Gundermann, TU Clausthal
Sept./Okt. 1975	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Dez. 1975	Doktorarbeit am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr
SS 1976	Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum

